

# Photooxidative Behandlung der Abluft aus mechanisch - biologischen Restabfallbehandlungsanlagen

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation  
von  
Dipl. – Chem. Frank Mönkeberg  
Geboren am 20.12.1969 in Hannover

2001

Referent: Prof. Dr. D. Hesse

Korreferent: Prof. Dr. T. Scheper

Tag der Promotion: 09.02.2001

veröffentlicht am:.....

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1998 bis Dezember 2000 im Institut für Technische Chemie der Universität Hannover, im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. D. Hesse durchgeführt.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Hesse herzlich für die stete Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. T. Scheper danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Cuhls für die vielen unschätzbaren Hinweise und die Unterstützung stets zur richtigen Zeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. H. Doedens für die freundliche Unterstützung während und nach meiner Arbeit im ISAH.

Herrn Dr. G. Schmauch und Herrn Dr. G. Völker danke ich für die vielen Stunden der intensiven Diskussion – es kommt halt immer anders als man denkt.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fa. Bioclimatic GmbH danke ich für die gute Zusammenarbeit während des Projektes.

Ich bedanke mich bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanziellen Mittel für das Projekt.

Es ist nicht genug zu wissen, man muß auch anwenden

Johann Wolfgang von Goethe

Für meine Familie

## Kurzzusammenfassung

Stand der Technik bei der Abluftbehandlung an mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen ist der Biofilter. Umfangreiche Untersuchungen zeigen, daß eine Abluftreinigung, die ausschließlich auf Grundlage der Biofiltertechnik basiert, nicht ausreicht, um die zukünftigen Grenzwerte der für MBA gültigen 30. BImSchV einzuhalten. Dies liegt insbesondere daran, daß biologisch schwer abbaubare Verbindungen in der Abluft enthalten sind. Vor diesem Hintergrund wurde in dieser Arbeit ein Verfahren untersucht, mit dem dieser Nachteil behoben werden kann: die homogene Photooxidation. Durch die Integration eines Photooxidationsaggregates in das an MBA bestehende Abluftreinigungssystem, wurde eine Abluftreinigung entwickelt, die als Kombination Photooxidation / Biofilter die Emissionsminderung von organischen Schadstoffen durch die MBA weiterentwickelt.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens in Hinblick auf die Abluftreinigungsleistung ist anhand der Abnahme der Gesamtkohlenstoffkonzentration (TOC) mit einem FID bestimmt worden. Ferner wurde untersucht, inwiefern ein Methanabbau durch die Photooxidation gelingt. Die aus GC/MS - Untersuchungen resultierenden Ergebnisse erlaubten eine umfassende Bewertung der Eignung der Photooxidation zum Einsatz an mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen. So konnte gezeigt werden, daß eine Partialoxidation vor allem der schwer biologisch abbaubaren Verbindungen vollständig gelingt. Es konnte durch FID – Messungen gezeigt werden, daß der TOC der Abluft infolge der photooxidativen Prozesse abnahm. Hierbei wurde eine direkte Abhängigkeit der Abnahme des TOCs von der Verweilzeit gefunden.

Ferner sind in der Arbeit die maßgeblichen Einflußgrößen auf die photooxidativen Prozesse, wie z.B. die Verweilzeit der organischen Abluftinhaltsstoffe im Reaktionsraum, die Anzahl verwendeter Strahler und die Abhängigkeit der Photooxidation von der Ozonkonzentration, im Technikum untersucht worden.

Mit den durchgeführten Arbeiten wurde ein Verfahren entwickelt, das zu einer Homogenisierung der Abluftzusammensetzung führt. Die Eigenschaften der so behandelten Abluft lassen erwarten, das eine Kombination Photooxidation / Biofilter zu einer deutlichen Verbesserung der Leistung von Biofiltern führt.

Schlagworte:

Photooxidation

UV-Licht

Abluftreinigung

## Abstract

For cleaning exhausted air from mechanical - biological wastetreatmentplants in Germany the biofiltertechnology is mostly used. Detailed investigations of the exhausted air shows that this technology isn't working good enough to fulfill the limits given by law. This fact caused by the presence of many organical substances which can not be destroyed by the mikroorganismen in biofilters. In the available work was developed a technology which has recovered this disadvantage: the homogeneous photooxidation. This method to clean the exhausted air was used in kombination with a biofilter.

The usefulness of this kombination was checked by the acceptance of the total organic carbon in the exhausted air. Furthermore took place many analysis by GC/MS – technics to identify the products of the photooxidation. The results were used for a global evaluation of this technology.

So could be determined that for biofilter critical substances in the polluted air were completely destroyed. The products of the photooxidation have been substances which can be very well destroyed by the following biofilter. In this investigations could be determined a correlation for the success of the photooxidation prozesses with the prosesstime and the intensity of the UV – Light.

With this work there was developed a method which can be used for the cleaning of pollut exhausted air from mechanical - biological wastetreatmentplants.

### Keywords:

photooxidation

UV – light

exhausted ait

# **1 Inhaltsverzeichnis**

## **1 INHALTSVERZEICHNIS 1**

## **ABKÜRZUNGEN 4**

## **2 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 5**

## **3 MATERIAL UND METHODEN 7**

<b>3.1</b>	<b>LABORANLAGE</b>	<b>7</b>
<b>3.2</b>	<b>HALBTECHNISCHER VERSUCHSSTAND</b>	<b>8</b>
<b>3.3</b>	<b>VERSUCHSANLAGE AN DER RABA BASSUM</b>	<b>9</b>
<b>3.4</b>	<b>ANALYTIK</b>	<b>12</b>
<b>3.5</b>	<b>SONSTIGE VERWENDETE GERÄTE</b>	<b>13</b>
<b>3.6</b>	<b>METHODEN DER PROBENAHME</b>	<b>13</b>

## **4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN 14**

<b>4.1</b>	<b>VERFAHREN ZUR ELIMINATION VON ORGANISCHEN SUBSTANZEN AUS ABLUFT</b>	<b>14</b>
4.1.1	ADSORPTION	14
4.1.2	ABSORPTION	14
4.1.3	BIOFILTER	15
4.1.4	THERMISCHE OXIDATION	15
4.1.5	REGENERATIVE THERMISCHE OXIDATION	15
4.1.6	KONDENSATION	16
<b>4.2</b>	<b>PHOTOOXIDATIVE ABLUFTBEHANDLUNG</b>	<b>16</b>
<b>4.3</b>	<b>DIE HOMOGENE PHOTOOXIDATION</b>	<b>17</b>
4.3.1	DIE PHOTOCHEMISCH GEBILDETEN OXIDANTIEN	18
4.3.2	REAKTIONSMechanismen DER PHOTOOXIDATION	19
4.3.3	KINETIK DER PHOTOOXIDATION	19
<b>4.4</b>	<b>DIE MECHANISCH – BIOLOGISCHE ABFALLBEHANDLUNG (MBA)</b>	<b>21</b>
4.4.1	HINTERGRUND UND HISTORIE	21
4.4.2	DIE RABA BASSUM	22
4.4.3	DIE ABLUFTREINIGUNG AN DER RABA BASSUM	26
<b>4.5</b>	<b>ABLUFTEMISSIONEN AUS MBA</b>	<b>27</b>
4.5.1	ABLUFTEMISSIONEN AUS MBA	27
4.5.2	EMISSIONSQUELLEN	27
4.5.3	MBA RELEVANTE ORGANISCHE SCHADSTOFFE IN DER ABLUFT	31

<b>4.6</b>	<b>UNTERSUCHUNG DER PHOTOOXIDATIVEN ABLUFTREINIGUNG AN DER RABA BASSUM ANHAND VON AUSGEWÄHLTEN LEITSUBSTANZEN</b>	<b>35</b>
4.6.1	AUSWAHL DER ZU QUANTIFIZIERENDEN STOFFE FÜR DIE VERSUCHE AN DER RABA BASSUM	35
4.6.2	AUSWAHL VON LEITSUBSTANZEN ZUR DETAILLIERTEN UNTERSUCHUNG DER PHOTOOXIDATION IM LABOR	36
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>VORBEMERKUNGEN</b>	<b>37</b>
<b>5.2</b>	<b>PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG EINES REALEN ABGASES AUS DER RABA BASSUM</b>	<b>37</b>
5.2.1	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG DER MBA – ABLUFT NACH DEM BIOFILTER	38
5.2.2	MEßPROGRAMM 1A; ZEITRAUM 30.9. - 2.10.1998	39
5.2.3	MEßPROGRAMM 1B; ZEITRAUM 28.06. – 20.08.1999	41
5.2.4	MEßPROGRAMM 2, ZEITRAUM 29.02.00 – 31.05.00	45
5.2.5	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG DER MBA – ABLUFT VOR WÄSCHER	49
5.2.6	MEßPROGRAMM 3 UND 4, ZEITRAUM 06.06.00 – 29.09.00	49
<b>5.3</b>	<b>AUSWIRKUNG DER PHOTOOXIDATION AUF DEN TOC DER ABLUFT</b>	<b>52</b>
<b>5.4</b>	<b>BEWERTUNG DER AUSWIRKUNG DER PHOTOOXIDATION AUF KEIMEMISSIONEN</b>	<b>56</b>
<b>5.5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE AUS DEN VERSUCHEN AN DER RABA BASSUM</b>	<b>56</b>
<b>5.6</b>	<b>ERGEBNISSE DER VERSUCHE IM TECHNIKUM</b>	<b>58</b>
5.6.1	CHARAKTERISIERUNG DES PHOTOOXIDATIONSAGGREGATES IM HALBTECHNISCHEN MAßSTAB ALS IDEALES STRÖMUNGSRÖHR	58
5.6.2	ABHÄNGIGKEIT DER OZONKONZENTRATION VON DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT UND DER ANZAHL VERWENDETEN UV – STRHLER	59
5.6.3	DIE TOTALOXIDATION DER ORGANISCHEN ABLUFTINHALTSSTOFFE	60
5.6.4	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG VON TOLUOL	61
5.6.5	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG VON LIMONEN	67
5.6.6	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG VON PENTAN	70
5.6.7	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG VON BENZALDEHYD	73
5.6.8	PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG VON ACETON	75
5.6.9	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE AUS DEN VERSUCHEN IM TECHNIKUM	79
<b>5.7</b>	<b>ERGEBNISSE AUS DEN LABORVERSUCHEN</b>	<b>82</b>
5.7.1	EINFLUß DER KIESELGELADSORBER AUF DEN PROZEß DER PHOTOOXIDATION	82
5.7.2	MESSUNG DER OZONKONZENTRATION IM LABORREAKTOR	83
5.7.3	PHOTOOXIDATIVER ABBAU VON METHOXYPROPYLACETAT	84
<b>5.8</b>	<b>OXIDATION VON UNGESÄTTIGTEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN MIT OZON</b>	<b>88</b>
5.8.1	URSACHE DER PARTIKELBILDUNG UNTER EINWIRKUNG VON UV – LICHT UND MAßNAHMEN ZUR PROBLEMBESEITIGUNG	88
5.8.2	ERGEBNISSE AUS DEN VERSUCHEN AN DER LABORANLAGE	89
5.8.3	VALIDIERUNG DES REAKTIONSMEECHANISMUS MITTELS GC/MS – ANALYSEN	90
5.8.4	UNTERSUCHUNG DER WIRKSAMKEIT DER VOROXIDATION VON STYROL MIT OZON	92



5.8.5	EINFLUß DER VERWEILZEIT UND DER OZONKONZENTRATION AUF DEN ABBAU VON STYROL	94
5.8.6	ZUSAMMENFASSUNG	99

---

<b>6</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>101</b>
----------	-----------------	------------

---

<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>103</b>
----------	------------------------	------------

---

<b>8</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>106</b>
----------	------------------	------------

---

<b>9</b>	<b>ANHANG</b>	<b>113</b>
----------	---------------	------------

---

## Abkürzungen

Area	Peakfläche	RABA	Restabfall- behandlungsanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk	TA	Technische Anleitung
BImSchV	Bundesimmissionsschutz- verordnung	TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
FID	Flammenionisationsdetektor	TCT	Thermodesorption - Kryotrap
GC/MS	Gaschromatograph / massenselektiver Detektor	THF	Tetrahydrofuran
m <sup>3</sup>	Kubikmeter	TOC	total organic carbon
m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	Normkubikmeter (1013 mbar/20°C)	UA	Unterausschuß
MBA	Mechanisch - biologische Abfallbehandlung	UV	ultraviolett
Mg	Mega Gramm = Tonne	VOC	volatile organic compounds
MPA	Methoxypropylacetat	VW	vor Wäscher
NB	nach Biofilter	VWZ	Verweilzeit
NMVOC	non methane volatile organic compounds	τ	Verweilzeit
POX	Photooxidationseinheit		
ppm	parts per million		
PKNO	Peaknummer		

### Abkürzungen der Stoffgruppen

AAK	Alkohole, Aldehyde Ketone	KW	Kohlenwasserstoffe
AKW	aromatische Kohlenwasserstoffe	LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, (o-, m-, p-) Xylol		
HAKW	halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe		

## 2 Einleitung und Problemstellung

Die Reinigung der Abluft aus gewerblichen und industriellen Prozessen findet aus Gründen des Umweltschutzes heute große Beachtung. Besonders die Kontamination von Abluft mit leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) hat hierbei eine große Bedeutung. In der Praxis leitet sich aus der Art der Schadkomponenten und deren Konzentration, sowie weiteren Randbedingungen, wie z.B. dem Wassergehalt des Abgases oder der Ablufttemperatur, das geeignete Verfahren zur Abluftreinigung im jeweiligen Fall ab. Oftmals aber sind die herkömmlichen Techniken zur Abluftreinigung, wie z.B. die katalytische Nachverbrennung, sehr aufwendig und kostenintensiv. Gerade wenn es gilt, vergleichsweise geringe Schadstoffkonzentrationen aus einer Prozeßabluft zu entfernen, können diese Verfahren nicht wirtschaftlich betrieben werden.

Für schwach belastete Abluftströme ist häufig der Biofilter Stand der Technik. Dieses Verfahren bietet im Anwendungsfall jedoch häufig keine Betriebssicherheit. Gerade wenn die Zusammensetzung der Abluft Schwankungen unterworfen ist oder Substanzen in der Abluft enthalten sind, die biologisch nur schwer abgebaut werden können, kann der Biofilter nicht sicher arbeiten. Genau diese Randbedingungen gelten für die Abluft aus mechanisch - biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA).

Die Vorbehandlung von Abfall vor der Deponierung ist in der TA Siedlungsabfall (1993) festgeschrieben. Die Zielsetzung dieser Vorschrift ist eine emissionsarme und nachsorgefreie Deponie. Gleichzeitig soll das Volumen des abzulagernden Materials gering gehalten werden, um den vorhandenen Deponieraum zu schonen und den Bedarf an neuen Deponien zu minimieren. Die Parameter (Glühverlust, TOC im Eluat, etc.), die unter dieser Prämisse für das Deponiegut gefordert wurden, lassen sich nach heutigem Kenntnisstand nur mit der thermischen Behandlung von Abfällen einhalten. Da die Müllverbrennung in der öffentlichen Diskussion jedoch sehr kontrovers beurteilt wird, wurde das alternative Behandlungsverfahren der MBA entwickelt, dessen Rolle zur umweltschonenden Entsorgung von Restabfällen bis heute nicht abschließend geklärt ist. Dennoch hat sich die MBA bei der Vorbehandlung von Restabfall in der Bundesrepublik Deutschland und in einigen europäischen Ländern etabliert. Auch bei dem Verfahren der biologischen Abfallbehandlung werden aus der Vielstoffmatrix Restabfall eine große Anzahl an organischen Luftschadstoffen freigesetzt. Zudem gibt es Hinweise darauf, daß in Folge der biologischen Zersetzung des Inputmaterials weitere Schadstoffe entstehen. Die notwendigen Bedingungen, die für eine mit Biofiltern zu reinigende Abluft gelten müssen, sind an MBA aber oftmals nicht gegeben. Biofilter gelten dennoch bei der mechanisch – biologischen Abfallbehandlung als Stand der Technik [1,2]. In der Abluft sind erhebliche Mengen an schwer wasserlöslichen Substanzen enthalten. Gerade diese Stoffe sind infolge ihrer Toxizität und Umweltrelevanz besonders zu beachten. Hinzu kommt, daß in der Regel Ammoniak in nennenswerter Konzentration im Rotteprozeß entsteht und ebenfalls in den Biofilter gelangt. Ammoniak wirkt toxisch auf die Mikroorganismen und führt dazu, daß große Teile absterben.

Während für die Abfallverbrennung Grenzwerte gemäß der 17. Bundesimissionsschutzverordnung (17. BImSchV 1990) festgeschrieben sind, gelten bisher für biologische Behandlungsanlagen die vergleichsweise geringen Anforderungen der TA

Luft [3]. Durch die zunehmende Verbreitung der Abfallbehandlung durch MBA wird in aktuellen Diskussionen über die Abluftqualität aus solchen Anlagen ein Vergleich mit den Anforderungen der 17. BImSchV angestellt. Es ist zu erwarten, daß in einer MBA-spezifischen Gesetzgebung diese weit strengeren Grenzwerte auch für die Abluft aus biologischen Anlagen gefordert werden [4]. Nach bisherigem Kenntnisstand muß davon ausgegangen werden, daß eine Abluftbehandlung, die ausschließlich auf der Biofiltertechnik beruht, nicht ausreichend sein wird, um diese gesetzlichen Anforderungen zu erfüllen.

In der vorliegenden Arbeit wird daher ein Verfahren vorgestellt und untersucht, mit dem der Nachteil von Biofiltern behoben werden kann: die Photooxidation der Schadstoffe in der Gasphase. Bei diesem Verfahren werden organische Schadstoffe mit Hilfe von UV-Licht und Ozon in einem Reaktionsraum oxidiert. Hierbei wurde zunächst eine Partialoxidation der organischen Schadkomponenten angestrebt. Insbesondere die unpolaren Stoffe, die in Folge ihrer Wasserunlöslichkeit biologisch nur schwer abgebaut werden können, sollen durch die Reaktion mit Ozon und weiteren photochemisch gebildeten Oxidantien in wasserlösliche, gut biologisch abbaubare Verbindungen überführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Versuche mit einem Photooxidationsaggregat an der Restabfallbehandlungsanlage Bassum (RABA Bassum) durchgeführt, um die Photooxidation unter den realen Bedingungen eines realen Abgases aus einer MBA zu testen. Ferner wurden detaillierte Untersuchungen im Labor angestellt, um Aussagen über die maßgeblichen Einflußgrößen auf die photooxidativen Prozesse, Verweilzeit und Lichtleistung zu erhalten.

Ziel der Arbeit war es, das Verfahren der Photooxidation zur sinnvollen Ergänzung der bestehenden Abluftreinigung an mechanisch – biologischen Restabfallbehandlungsanlagen zu überprüfen. Es soll durch die Partialoxidation ein Abgas erzeugt werden, das mit der bestehenden Biofiltertechnik besser zu reinigen ist. Darüber hinaus wurde intensiv untersucht, auf welche Weise das Verfahren der Photooxidation so zu optimieren ist, daß es als eigenständige Abluftreinigung an mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen zu betreiben ist.

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Laboranlage

Zur Untersuchung der Wirkung von Adsorbern auf die photooxidativen Reaktionen war es zweckmäßig, die hierfür notwendigen Arbeiten im kleinen Maßstab einer Laboranlage durchzuführen. Für diese speziellen Fragestellungen wurde eine Versuchsanlage im Labor aufgebaut, an der zum einen die Reaktionsbedingungen genau zu definieren waren und zum andern die Menge eingesetzten Adsorbermaterials gering gehalten werden konnte. Letzteres war notwendig, um möglichst schnell einen stationären Zustand des photooxidativen Prozesses zu erreichen. Es wurde folgende Versuchsanordnung aufgebaut (Abb.1).

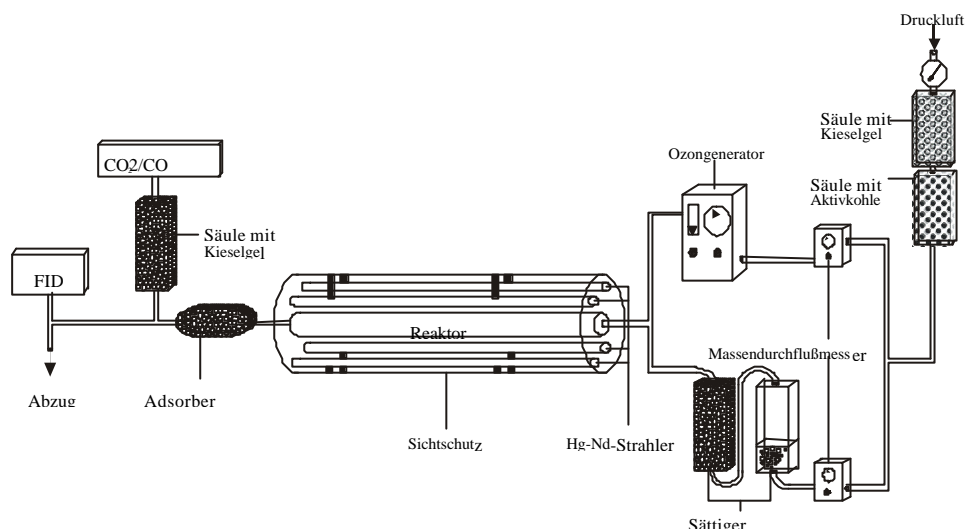


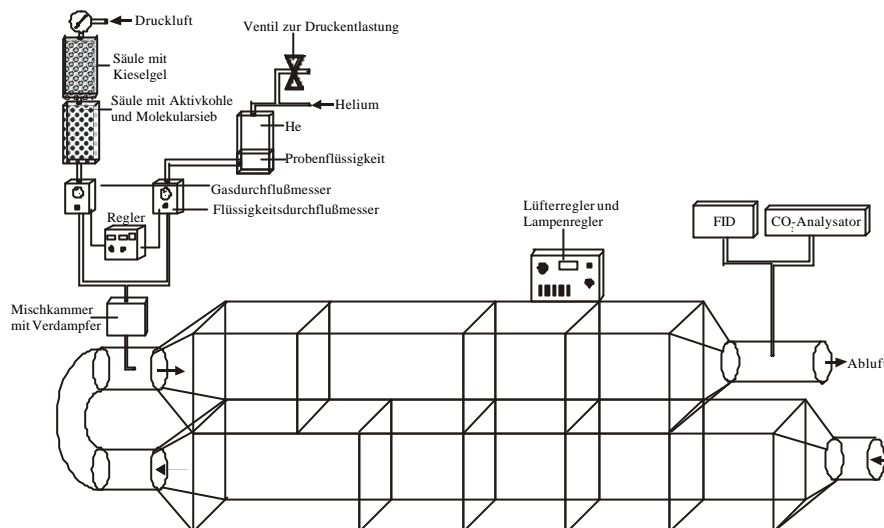
Abb. 1 Schematische Darstellung der Laboranlage

Der Reaktor besteht aus einem Suprasilquarzglasrohr mit einem Volumen von  $V = 9,82 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ . Längs der Reaktorachse sind vier Hg - Niederdruckstrahler angebracht. Die Leistung beträgt 18 W pro Strahler. Am Ausgang des Reaktors können Adsorbermaterialien in den Gaspfad eingebaut werden.

Zur externen Ozonerzeugung steht ein Ozongenerator, Typ S2 Kom.Nr. OZ596 der Fa. Argentox, zur Verfügung. Im Zulauf der Laboranlage wurden organische Schadstoffe über einen temperaturgeregelten Luftsättiger von dem Zuluftstrom aufgenommen. Durch Kontrolle der Temperatur des Sättigers und des Volumenstromes durch den Sättiger war es somit möglich, eine gewünschte Schadstoffkonzentrationen im Zulauf des Reaktors zu erzeugen.

### 3.2 Halbtechnischer Versuchsstand

Zusätzlich zur Laboranlage wurden Versuche mit Einzelstoffen mit einer Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab durchgeführt und meßtechnisch verfolgt.



**Abb. 2 Schematische Darstellung der Technikumsanlage im Institut für Technische Chemie**

Der Aufbau der halbtechnischen Versuchsanlage weist zwei Strömungskanäle auf. Der Hauptreaktionskanal hat die Abmessungen 6m x 0,67m x 0,67 m. Hier sind insgesamt 112 UV – Strahler eingebaut mit einer Gesamtleistung von 2,16 kW. In den Photooxidationseinheiten (POX) werden 8 bzw. 16 Strahler und die zugehörigen Vorschaltgeräte zusammengefaßt. Die weiteren Ziffern geben die Anzahl der Strahler je POX – Einheit (4, 5, 8 oder 16) und die Leistung je verwendeten Strahler (18W oder 36W) an. Die 112 Strahler in der Versuchsanlage sind zu 7 POX/16/18 – Einheiten zusammengefaßt. Die POX - Einheiten können separat eingeschaltet werden. Zwischen den POX/16/18 – Einheiten können auf Schubschienen Adsorberbehälter eingebaut werden. Am Kanalausgang befinden sich der Hauptadsorber und ein Gebläse.

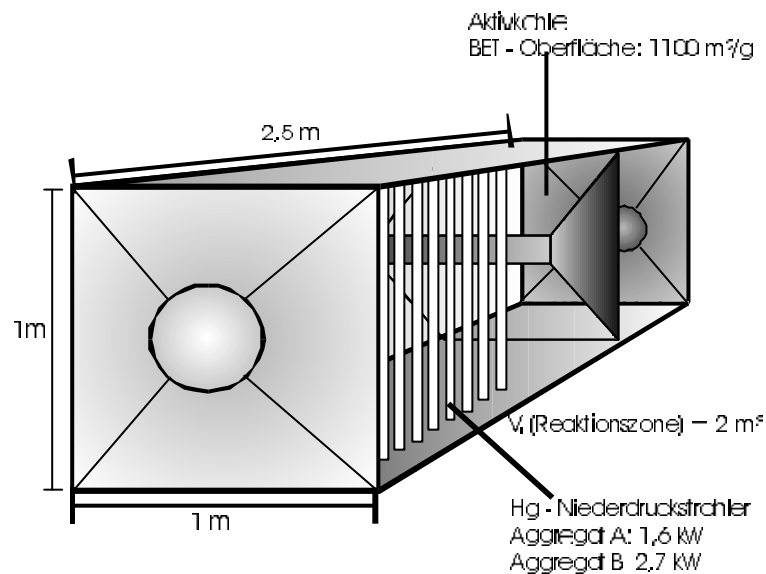
Der zweite Kanal ist 4,5m lang. Hier können 5 POX/8/18 – Einheiten in Betrieb genommen und zur Ozoneerzeugung eingesetzt werden.

Das Erzeugen eines mit organischen Substanzen kontaminierten Abluftstromes erfolgte durch ein System der Fa. Mättig. Hierbei handelte es sich um eine Kombination aus einem geregelten Flüssigkeitsstrom, also des organischen Stoffes, der mit einem Luftstrom vermischt einem Verdampfer zugeführt wurde. Die so erzeugte Modellabluft wurde in den Zulauf der Versuchsanlage gegeben.

### 3.3 Versuchsanlage an der RABA Bassum

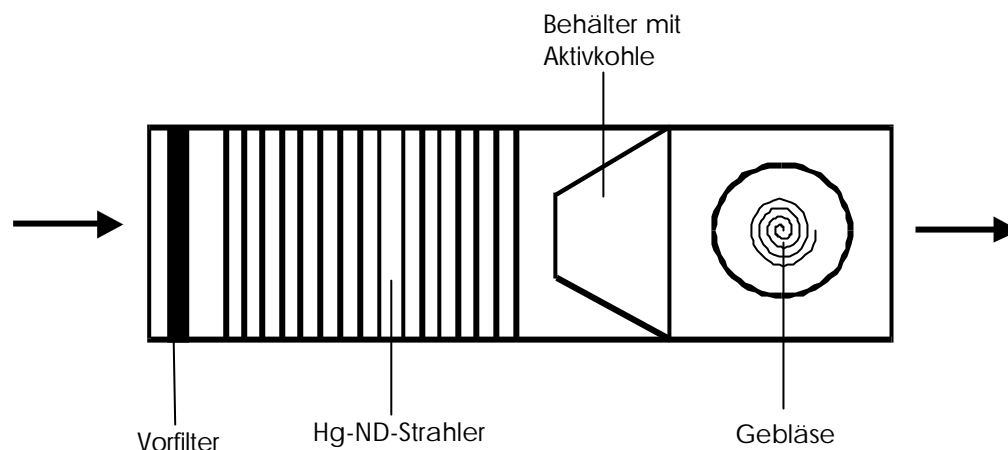
Während der Versuche mit realem Abgas aus der MBA kamen vier Versuchsanlagen zum Einsatz.

1. Beim ersten Versuchen an der RABA Bassum ist ein Photooxidationsaggregat mit einer Strahlergesamtleistung von 1,26 kW eingesetzt worden (Abb.3). Die Länge des Reaktionskanals beträgt drei Meter, die Kantenlänge 1m. Das Volumen der Reaktionszone  $V_R$  umfaßte ca. 2 m<sup>3</sup>. Insgesamt waren 35 Hg– Niederdruckstrahler mit je 36 W Leistung verfügbar. Die Strahler waren in POX/5/36 Einheiten zusammengefaßt und senkrecht eingebaut.



**Abb. 3 Darstellung des Aggregattyps A/B**

2. Für das zweite Meßprogramm wurde das Aggregat A modifiziert. Die Gesamtleistung des Aggregats betrug nun 2,74 kW (Abb.4). Um diese Leistungserhöhung zu erreichen sind zusätzliche POX – Einheiten waagerecht in das Aggregat eingebaut worden, so daß ein Gitter aus Strahlern entstanden ist. Aus Platzgründen wurden hierbei POX/4/36 und POX/5/36 Einheiten verwendet. Der Abstand der Strahler war bei dem zweiten Versuch also deutlich kleiner und die Photonendichte im Lichtfeld damit größer.



**Abb. 4 Schematische Darstellung des Aggregattyps A/B (Seitenansicht)**

3. Die dritte Meßprogramm ist mit einem neuen Aggregat durchgeführt worden. Die Kantenlänge betrug nur noch 0,67 m, die Länge insgesamt 8m (Abb.5). Um diese Kanalverlängerung zu erreichen, ist das Aggregat in U-Form gebaut worden. Das Volumen der Reaktionsstrecke betrug etwa 2,5 m<sup>3</sup>. Es waren insgesamt sieben Photooxidationseinheiten (POX/16/18) mit einer Gesamtleistung von 2,016 kW eingebaut. Der Aktivkohlebehälter befand sich hinter der Luftumlenkung, wie der folgenden Abbildung zu entnehmen ist. Zwischen den POX – Einheiten bestand die Möglichkeit, Zwischeneinschübe einzufügen, die mit Kieselgel befüllt waren.



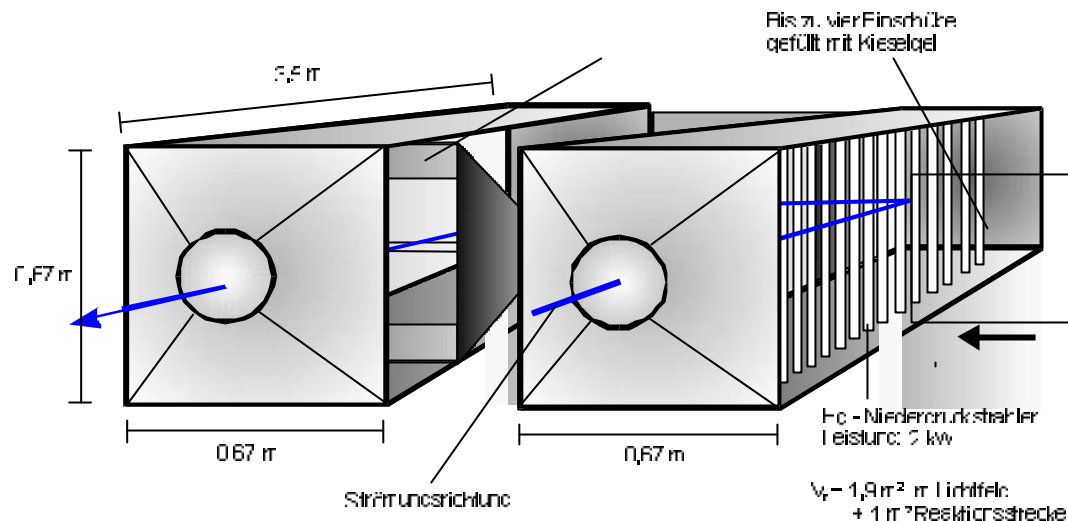


Abb. 5 Darstellung des Aggregattyps C

4. Für das vierte Meßprogramm ist das Aggregat C nur leicht modifiziert worden. Es wurde die Möglichkeit einer Abluftrückführung vorgesehen. Hierzu sind max. 50 m<sup>3</sup>/h Abluft aus dem Kanal hinter der Photooxidationsstrecke über einen Stützventilator entnommen und zum Zulauf der Photooxidation geführt worden (Abb.6).

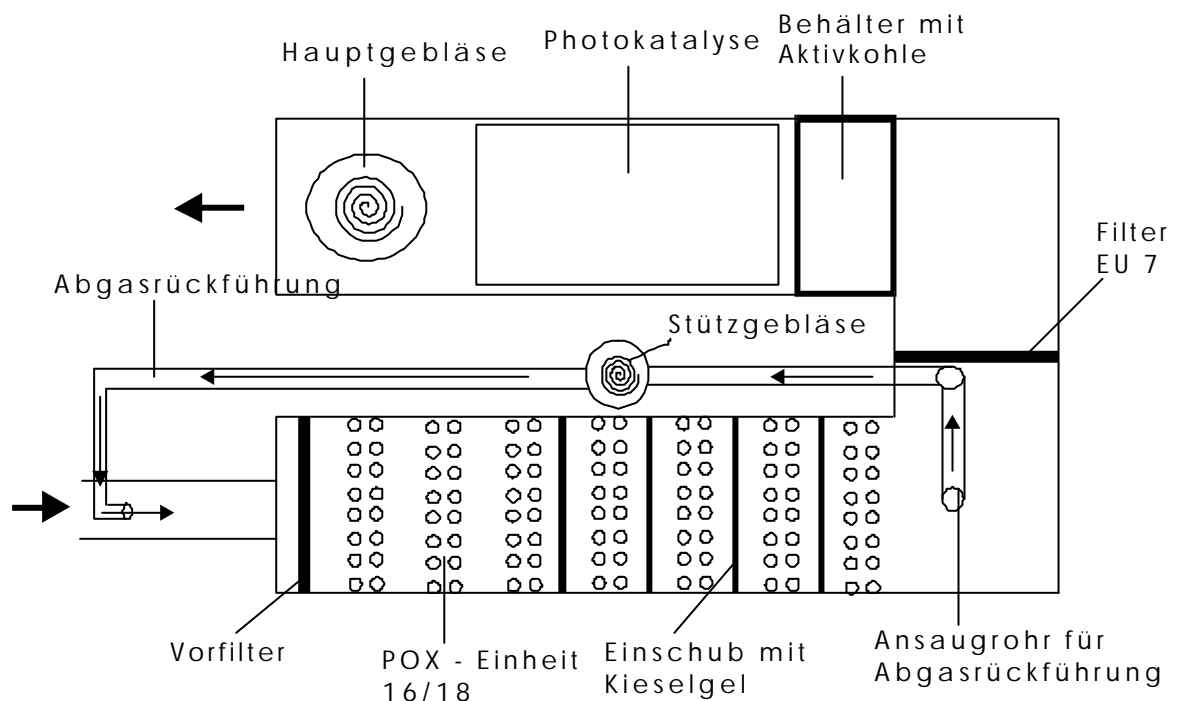


Abb. 6 Schematische Darstellung des Aggregattyps D (Draufsicht)

Am Kanalausgang war bei allen Versuchen Aktivkohle mit einer BET - Oberfläche von 1100 m<sup>2</sup>/g eingebaut.

Die Zwischeneinschübe hatten eine Schichtdicke von ca. 1cm. Jeder Einschub war mit ca. 7 kg SiO<sub>2</sub> (Kieselgel) befüllt. Die BET – Oberfläche betrug 800 m<sup>2</sup>/g. Das gesamte Adsorbermaterial ist während der Arbeit nicht ausgetauscht worden.

### 3.4 Analytik

Für die online – Analytik der Laboranlage und im Technikum wurden folgende Geräte eingesetzt:

- FID zur Messung des TOC im Abgas: Fa. Bernath Atomic Modell 3005
- FID mit Methankonverter zur direkten Messung des NMVOC: Fa. Bernath Atomic Modell 3006
- CO<sub>2</sub> – Analysator zur Messung der Kohlendioxidkonzentration im Abgas: Fa. Hartmann & Braun Advance Optima System mit Uras 14
- CO – Analysator zur Messung der Kohlenmonoxidkonzentration im Abgas: Fa. Lybold Heraeus Binos 1.0
- Ozon – Analysator: Fa. MLU 450 zur Messung von Ozon in der Laboranlage
- Fa. Dräger: Direktanzeigende Prüfröhrchen zur Messung der Ozonkonzentration

Thermodesorption GC/MS – System bestehend aus

- Thermodesorber (TCT) der Fa. Chrompack, Modell CP 4010
- Gaschromatograph der Fa. Shimadzu, GC 20A
- massenselektiver Detektor der Fa. Shimadzu, MS QP 5000
- Gaschromatographiesäule der Fa. Restec, RTX volatile (30m x 0,25mm x 1µm)
- Trägergas in der GC/MS - Analytik: Helium 5.0
- Adsorptionsmaterial in den Sammelröhrchen der Fa. Supelco, Tenax TA (Mesh 60-80)
- Kalibrationsstandards zur externen Kalibration des GC/MS, geliefert und zertifiziert durch Fa. Supelco

**Tab. 1 TCT – GC/MS Parameter**

Vorspülen	3min	Säulenvordruck	30 kPa
Trapvorkühlzeit	5min	Starttemperatur	35°C
Kryotraptemperatur	-160°C mit N <sub>2</sub>	Initial time	3min
Desorptionstemperatur	250°C	Rate	6°C/min
Desorptionszeit	10min	Endtemperatur	260°C
Injektionstemperatur	220°C	Final time	3min
Injektionszeit	1min	Detektorspannung	1,6kV

### 3.5 Sonstige verwendete Geräte

- Verdampfersystem der Fa. Mättig zur Erzeugung eines definierten Schadstoffgehaltes im Abgas
- Ozongenerator vom Typ S2 Kom.Nr. OZ596 der Fa. Argentox, zur zusätzlichen Erzeugung von Ozon in der Laboranlage

### 3.6 Methoden der Probenahme

Die Probenahme erfolgte mit Hilfe einer 200 ml Volumenspritze aus Glas. Es wurden direkt aus dem Abluftstrom 200 ml Luftvolumen über ein mit Tenax TA gefülltes Edelstahlröhrchen gezogen. Vor jeder Probenahme wurden die Tenax TA-Röhrchen konditioniert, indem sie 24h bei 200°C mit Stickstoff (N 5.0) gespült wurden. Für die Lagerung wurden die Tenax TA-Röhrchen mit 1/4-Zoll Klemmringverschraubungen (Fa. Swagelock) mit elastischen Dichtungen aus PTFE verschlossen und in einer sauberen Umgebung, z.B. Glasflasche bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Methoden zur Probenahme und deren Aufbereitung, sowie die Analysenmethoden sind in anderen Arbeiten hinreichend validiert worden [5,6,7].

## 4 Theoretische Grundlagen

### 4.1 Verfahren zur Elimination von organischen Substanzen aus Abluft

Die Kontamination von Luft mit organischen Substanzen durch industrielle Prozesse ist auf zweifache Weise kostenintensiv. Zum einen geht ein Teil der gekauften Rohstoffe ungenutzt aus dem jeweiligen Prozeß verloren, zum anderen ist es aus Gründen der Nachhaltigkeit industrieller Entwicklung erforderlich, unvermeidbare Emissionen durch den Einsatz nachgeschalteter Maßnahmen möglichst stark zu reduzieren. Die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Bedingungen, die hierbei für die anfallende Abluft gelten können, machen eine Vielzahl von Abluftreinigungsverfahren erforderlich. In der folgenden Zusammenstellung sind einige Verfahren zur Abluftreinigung aufgeführt.

#### 4.1.1 Adsorption

Beim Verfahren der Adsorption wird die belastete Abluft z.B. durch ein Festbett geleitet, das aus einem geeigneten Adsorptionsmittel, häufig Aktivkohle, besteht. Hierbei werden die organischen Abluftinhaltsstoffe an das Adsorbens physisorbiert oder chemisorbiert. Der Vorteil bei diesem Verfahren ist, daß z.B. temporär auftretende Emissionen aus der Abluft entfernt werden können, die Abluftreinigung also diskontinuierlich betrieben werden kann. Der verfahrenstechnische Aufwand kann in der Regel gering gehalten werden, so daß die Investitions- und Betriebskosten vergleichsweise niedrig sind. Der Nachteil ist allerdings, daß das Schadstoffproblem hierbei nur verlagert wird. Das Adsorbtionsmaterial muß bei erschöpfter Kapazität ausgewechselt werden. Es wird dann meist verbrannt. Eine Regeneration des Materials ist wiederum aufwendig und löst das Schadstoffproblem nicht.

#### 4.1.2 Absorption

Die Absorption von Abluftinhaltsstoffen kann durch eine Gaswäsche erfolgen. Zur Abscheidung anorganischer Schadstoffe oder Partikel, z.B. bei der Rauchgaswäsche in Kraftwerken, eignet sich dieses Verfahren sehr gut. Durch chemische Zusätze zum Waschwasser kann eine saure oder basische Wäsche realisiert werden, um einen hohen Abscheidungsgrad zu erreichen. Die Nachteile des Verfahrens sind allerdings vielfältig. Es fallen große Mengen an kontaminiertem Waschwasser an, deren Entsorgung separat gelöst werden muß. Sollen organische Stoffe mit diesem Verfahren aus einer Abluft entfernt werden, treten weitere Probleme auf. Häufig ist die Wasserlöslichkeit der organischen Verbindungen nicht ausreichend hoch, um einen guten Abscheidegrad zu erreichen. Oxidierend wirkende chemische Zusätze zum Wasser, wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , können hierbei zwar hilfreich sein, es besteht allerdings die Gefahr, daß in Folge der Reaktionen Verbindungen entstehen, deren Toxizität höher eingestuft werden muß, als bei den Ausgangsstoffen.

### 4.1.3 Biofilter

Das Funktionsprinzip der Biofiltertechnologie basiert auf dem mikrobiellen Abbau von organischen Abluftinhaltsstoffen zu Kohlendioxid, Wasser und Biomasse. Das Filtermaterial selbst kann aus Naturstoffen, wie z.B. Wurzelholz oder Torf, bestehen, aber auch aus Kunststoffen. Auf einem solchen Trägermaterial leben Bakterien, Pilze und Strahlenpilze, die die organischen Schadstoffe in der zugeführten Abluft als Kohlenstoffquelle zum Zellwachstum nutzen. Die chemischen und physikalischen Voraussetzungen, die für die Funktion eines Biofilter eingehalten werden müssen, sind vielfältig. Temperatur und Feuchtegehalt der Abluft dürfen nur innerhalb kleiner Schwankungsbreiten variieren, um eine störungsfreie Funktion zu gewährleisten. Ferner sollten ebenfalls die Abluftzusammensetzung und die Konzentration der Schadstoffe insgesamt nur geringfügig schwanken. Dem Abbau von Schadstoffen im Biofilter ist darüber hinaus ein entscheidender Schritt vorgelagert. Die abzubauenen Stoffe müssen vorher in den wässrigen Biofilm auf dem Schüttmaterial absorbiert werden, damit eine Aufnahme durch Mikroorganismen möglich wird. Die Abbaugeschwindigkeit der organischen Substanzen ist somit von ihrer Löslichkeit in Wasser abhängig. Der Abbau wasserunlöslicher Stoffe im Biofilter ist sehr langsam, da die Mikroorganismen diese Stoffe nur an der Phasengrenze Luft / Wasser aufnehmen können. Biofilter sind sowohl bei Investition als auch beim Betrieb vergleichsweise kostenarm. Werden die beschriebenen Bedingungen eingehalten, eignet sich die Biofiltertechnik vor allem für schwach belastete, kontinuierlich auftretende Abluftströme.

### 4.1.4 Thermische Oxidation

Organische Substanzen lassen sich in der Regel sehr gut thermisch oxidieren. Mit diesem Verfahren können große Volumenströme gereinigt werden. Die Oxidation bis zur Mineralisierung der Schadstoffe wird hierbei erreicht. Vorteilhaft für dieses Verfahren sind Ablufttemperaturen, die bereits nahe der Zündtemperatur der Abluftinhaltsstoffe liegen. Denn in diesem Fall kann die weitere Erhitzung der Zuluft bis zur Verbrennung durch einen Wärmeaustausch mit der bereits nachverbrannten Abluft ausreichend sein (autotherme Betriebsführung). Außerdem ist die TOC - Konzentration in der Abluft ein wichtiger Verfahrensparameter. Je nach Volumenstrom kann eine thermische Verbrennung ab  $3\text{g/m}^3_{\text{N}}$  TOC autotherm betrieben werden. Ist die Schadstoffkonzentration geringer, kann das Zuführen von Zusatzbrenngas erforderlich sein. Die Nachverbrennung wird kontinuierlich betrieben, Anlauf- und Auslaufbedingungen sind kostenintensiv und bergen die Gefahr, daß hochtoxische Verbindungen infolge nicht ausreichender Temperaturen entstehen können.

Durch Verwendung von Katalysatoren kann die zur vollständigen Verbrennung notwendige Temperatur und damit die Betriebskosten z.T. erheblich gesenkt werden.

### 4.1.5 Regenerative thermische Oxidation

Bei dieser Variante der thermischen Behandlung von Abluft gelingt es durch Verwendung von speziellen Keramikbetten die bei dem exothermen Verbrennungs-

prozeß entstehende Wärme möglichst intensiv zur Vorwärmung der Zuluft zu nutzen. Die Keramikbetten fungieren hierbei als Wärmespeicher. Mit diesem Verfahren können Abluftströme mit vertretbaren Betriebskosten thermisch behandelt werden, deren TOC - Konzentration deutlich kleiner als  $3 \text{ g/m}^3_{\text{N}}$  ist.

#### 4.1.6 Kondensation

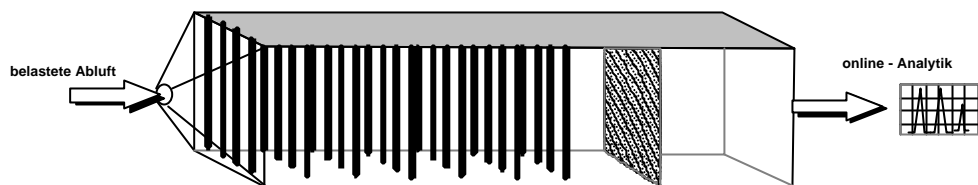
Hierbei handelt es sich nicht um ein Abluftreinigungsverfahren im üblichen Sinn, sondern eigentlich um eine Recycling – bzw. Rückgewinnungstechnik. Durch ausfrieren der organischen Substanzen werden diese aus dem Abluftstrom entfernt und gleichzeitig zurückgewonnen. Je nach Verfahren und Abluftzusammensetzung können sie wiederverwendet werden. Das Verfahren beinhaltet jedoch ebenfalls Nachteile, beispielsweise den erforderlichen Einsatz teurer Kühlmittel (flüssiger Stickstoff). Da sich eine Kondensation nur bei höheren Konzentrationen (bei gleichzeitig kleinen Volumenströmen) an organischer Substanz lohnt, ist häufig ab einer verbleibenden Mindestkonzentration in der Abluft eine zweite Abluftreinigungsstufe erforderlich.

Weitere Details zu den verschiedenen Verfahren der Abluftreinigung können in der Literatur nachgelesen werden [8,9,10].

## 4.2 Photooxidative Abluftbehandlung

Der photooxidative Abbau von organischen Schadstoffen findet vor allem in der Abwasserbehandlung Anwendung [11,12,13,14]. Hierbei steht die Bildung von Oxidantien im Wasser durch die Bestrahlung mit UV – Licht im Vordergrund. Da die Eindringtiefe von UV – Licht in Wasser nur wenige mm beträgt, werden in der Regel Hochdruckstrahler eingesetzt, deren Leistung gegenüber Niederdrucklampen deutlich höher liegt. Hierdurch kann eine höhere Energiedichte pro Flächeneinheit im Wasser erreicht werden. Einen Nachteil hierbei stellt die vergleichsweise kurze Lebensdauer dieses Strahlertyps von ca. 2.000 h dar. Zusätzlich kann durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Konzentration an Hydroxylradikalen, die aus Wasserstoffperoxid durch Photolyse bei Wellenlängen  $<240 \text{ nm}$  entstehen, im Wasser nennenswert erhöht werden [15,16,17]. Die Erfahrungen aus der Abwasseraufbereitung wurden in den letzten Jahren auf die Abluftbehandlung übertragen [18,19,20]. Die Abluftreinigung mittels Photooxidation gilt als geeignetes Verfahren, in erster Linie schwach bis mittelstark belastete Abluftströme zu reinigen [21]. Hierbei wird in der Regel eine Mineralisierung der organischen Abluftinhaltsstoffe zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen [22].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Aggregat eingesetzt, in dem Quecksilberniederdruckstrahler und ein Aktivkohleabsorber in folgender Weise angeordnet wurden.



**Abb. 7 Kanal zum photooxidativen Abbau von organischen Schadstoffen**

Die UV – Strahler emittieren Licht der Wellenlängen 185 nm und 254 nm. Während die 254 nm Strahlung Valenzelektronen vieler organischer Moleküle angeregt, erzeugt die 185 nm Strahlung aus Luftsauerstoff Ozon und weitere starke Oxidationsmittel [23,24,25].

Infolge der Lichtanregung und der Gegenwart von Oxidantien<sup>1</sup> starten homogene Gasphasenreaktionen. Zusätzlich sind am Ende des Kanals Behälter mit Aktivkohle eingebaut. Die Aktivkohle erfüllt zwei Aufgaben. Zum einen adsorbiert sie noch nicht vollständig umgesetzte Schadstoffe und zerstört andererseits überschüssiges Ozon. Die BET – Oberfläche der verwendeten Aktivkohle beträgt 1100 m<sup>2</sup>/g. Die Niederdruckstrahler haben eine durchschnittliche Funktionsdauer von 8.000 Betriebsstunden [74].

### 4.3 Die homogene Photooxidation

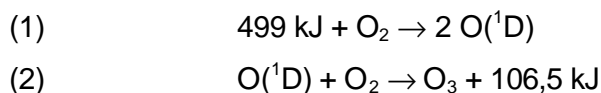
Zur Beschreibung der im Photooxidationsaggregat ablaufenden Prozesse kann auf die umfangreichen Untersuchungen der atmosphärischen Photochemie zurückgegriffen werden [26,27]. Photooxidative Prozesse laufen in der Natur ständig in der Atmosphäre ab. Das von der Sonne einfallende UV – Licht bewirkt in höheren Luftschichten den Aufbau der Ozonschicht in der Stratosphäre. Dieses natürliche Ozon absorbiert die für Lebewesen schädliche UV - Strahlung der Sonne. Die Zerstörung der Ozonschicht, die in den letzten beiden Jahrzehnten immer mehr Aufmerksamkeit gefunden hat, wird durch Schadgase bewirkt, die infolge anthropogener Emissionen in die Stratosphäre gelangen und dort mit Ozon reagieren [28]. Genau diese Eigenschaft des Ozons, durch sein hohes Oxidationspotential vor allem mit organischen Substanzen zu reagieren, wird bei dem Verfahren der Photooxidation zum Abbau von Schadstoffen genutzt. Darüber hinaus entstehen durch photoinduzierte Prozesse weitere hoch reaktive Verbindungen, die entsprechend bei dem hier vorgestellten Verfahren ebenfalls eine bedeutende Rolle spielen. Dem in dieser Arbeit verwendeten zentralen Begriff der Photooxidation von organischen Verbindungen liegen zwei Mechanismen zugrunde: die Absorption von

<sup>1</sup> Vgl. Kap. 4.3

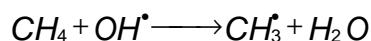
kurzwelligem, energiereichen Licht durch organische Moleküle und ihre Oxidation durch Ozon, bzw. reaktive Sauerstoffspezies und -verbindungen.

#### 4.3.1 Die photochemisch gebildeten Oxidantien

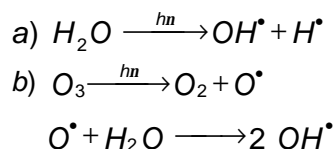
Das im Aggregat aus Luftsauerstoff gebildete Ozon ist eine thermodynamisch instabile Substanz mit einem Redoxpotential von 2,07 V. Es gehört damit zu den stärksten bekannten Oxidationsmitteln. Es entsteht aus Luftsauerstoff durch Spaltung von Sauerstoffmolekülen bei Wellenlängen <242 nm (Energiewert des Lichtäquivalents < 499 kJ) nach folgendem Mechanismus [29]:



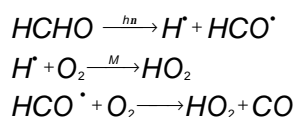
Neben Ozon werden auch Hydroxylradikale gebildet. Hydroxylradikale haben mit 2,8 V das höchste Oxidationspotential nach Fluor. Während mit Ozon vor allem ungesättigte Verbindungen oxidiert werden, reagieren OH – Radikale mit fast jeder organischen Verbindung. Die Abstraktion von Wasserstoff an gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Hydroxylradikale gelingt selbst bei Methan, daß aufgrund seiner chemischen Struktur sehr stabil ist [28]:



Die Bildung von Hydroxylradikalen verläuft dabei über verschiedene Mechanismen, von denen die zwei wichtigsten im folgenden dargestellt sind:

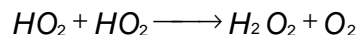


Die Spaltung von Wasser in ein Hydroxylradikal und ein Wasserstoffradikal gelingt bei Wellenlängen <190 nm. Ozon zerfällt bei Wellenlängen um 248 nm unter Bildung eines Sauerstoffradikals [ $\text{O}({}^1\text{D})$ ], welches in der Lage ist, mit Wasser Hydroxylradikale zu bilden [30]. Ferner wirken das Sauerstoffradikal und ebenfalls gebildetes Wasserstoffperoxid als weitere Oxidationsmittel. Als Hauptquelle für die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Atmosphäre gilt die photolytische Spaltung von Formaldehyd [31].



Aus diesem Mechanismus geht hervor, daß jede Wasserstoffradikalquelle die Bildung von Hydroperoxidradikalen bewirkt. Aus der Reaktion zweier Hydroperoxidradikalen entsteht Wasserstoffperoxid und Sauerstoff:





#### 4.3.2 Reaktionsmechanismen der Photooxidation

Die Photooxidation oder UV – Oxidation von organischen Abluftinhaltsstoffen verläuft über eine Vielzahl von Reaktionen und Zwischenverbindungen und kann bis zur Mineralisierung der Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasser führen [32]. Die hierbei auftretenden Reaktionsketten verlaufen nach folgenden allgemein formulierten Mechanismen [33]:

- a)  $C \xrightarrow{h\nu} C^* \xrightarrow{O_2} \text{Oxidationsprodukt}$
- b)  $R_1 = R_2 \xrightarrow{h\nu} R_1 \cdot \cdot R_2 \xrightarrow{O_2/C^*} \text{Reaktionsprodukt}$
- c)  $R_1 = R_2 \xrightarrow{O_3} \text{Oxidationsprodukt}$
- d) *sauerstoffhaltige Verbindung*  $\xrightarrow{h\nu} R_o \xrightarrow{C/C^*} \text{Oxidationsprodukt}$   
 $R_o = OH^{\cdot}, OOR^{\cdot}, OOH^{\cdot}, OR^{\cdot}; C = \text{Kohlenwasserstoff}$
- e)  $C \xrightarrow{X} \text{Oxidationsprodukt}$   
 $X = z.B. O(^1D), OH^{\cdot}$

Die Reaktionspfade nach a) und b) zeigen die direkte Anregung von organischen Verbindungen durch Absorption von UV - Licht, die vor allem bei Wellenlängen unterhalb von 260 nm erfolgt. Die hierbei erfolgende Anregung von Valenzelektronen kann zum direkten Zerfall organischer Verbindungen führen, oder das organische Molekül hinreichend aktivieren, das es direkt mit Luftsauerstoff weiterreagiert [34,35]. Die unter c) und d) aufgeführten Mechanismen zeigen die Reaktionen von organischen Molekülen mit den im vorherigen Kapitel diskutierten Oxidationsmitteln. Die Reaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon verläuft hierbei vor allem nach dem von Crigee formulierten Mechanismus [36,81]. Die unter e) zusammengefaßten Reaktionen zeigen die direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch das  $O(^1D)$  – Radikal und Hydroxylradikal.

#### 4.3.3 Kinetik der Photooxidation

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer organischen Verbindung mit einer der genannten reaktiven Sauerstoffspezies ist abhängig von der Konzentration der beiden Reaktionspartner einer Reaktion.

$$r = k[C][X], \quad X = OH^{\cdot}, O(^1D), O_3$$

Es wird davon ausgegangen, daß die Konzentration der Oxidantien über die Reaktionsstrecke im Photooxidationsaggregat konstant ist, da der jeweiligen

Konzentration der Oxidantien ein Bildungsgleichgewicht vorgelagert ist. Abgebautes Oxidationsmittel wird demnach sofort neu gebildet. Mit dieser Annahme, die im experimentellen Teil der Arbeit bestätigt wurde, kann von einer Reaktion pseudoerster Ordnung ausgegangen werden [37], d.h. die Geschwindigkeit der Reaktion ist nur abhängig von der Konzentration der organischen Substanz.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{\text{eff}} \cdot [C], \text{ mit } k_{\text{eff}} = k_X \cdot [X]$$

Die Konzentration der Oxidantien geht hierbei in die zu bildende Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  ein. In der folgenden Tabelle sind Geschwindigkeitskonstanten angegeben, die für wichtige Reaktionen organischer Verbindungen mit reaktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen in der Atmosphäre gefunden wurden [38,39].

**Tab. 2 Geschwindigkeitskonstanten  $k$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] der Reaktion von organischen Substanzen mit reaktiven Verbindungen in der Atmosphäre (T=298K) [30, 40,41]**

Substanz	OH·	O <sub>3</sub>	O[ <sup>1</sup> D]	CH <sub>3</sub> ·	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·
Methan	$7,9 \cdot 10^{-15}$		$1,4 \cdot 10^{-10}$			
n-Pentan	$3,9 \cdot 10^{-12}$					
Ethanol	$2,9 \cdot 10^{-12}$					
Acetaldehyd	$1,6 \cdot 10^{-11}$					
Aceton	$2,2 \cdot 10^{-12}$					
2-Butanon	$1,4 \cdot 10^{-12}$					
Toluol	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-20}$	$9,6 \cdot 10^{-12}$			
o-Xylol	$1,5 \cdot 10^{-11}$					
m-Xylol	$2,5 \cdot 10^{-11}$					
p-Xylol	$1,5 \cdot 10^{-11}$					
α-Pinen	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-16}$				
β-Pinen	$7,8 \cdot 10^{-11}$					
Limonen	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$			
O <sub>2</sub>			$2,9 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$
H <sub>2</sub> O			$2,2 \cdot 10^{-11}$			

Der Literatur ist zu entnehmen, daß das Oxidationspotential von Ozon nur ausreicht, um vor allem mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu reagieren. Aus den, in Tabelle 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten geht hervor, daß die Reaktionen von Ozon mit den ausgewählten organischen Verbindungen nur langsam verlaufen. Deutlich schneller

verlaufen diese Reaktionen von VOC (volatile organic compounds) mit der OH – Spezies. Ferner reagieren OH – Radikale mit fast jeder organischen Verbindung. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von VOC mit  $O(^1D)$  – Spezies sind allerdings größer als die der Reaktionen mit OH – Radikalen. Die maßgeblichen Oxidationsreaktionen im Aggregat verlaufen demnach durch den Angriff von  $O(^1D)$  auf die jeweilige organische Spezies [42].

## 4.4 Die mechanisch – biologische Abfallbehandlung (MBA)

### 4.4.1 Hintergrund und Historie

Mit Inkrafttreten der TA Siedlungsabfall 1993 [43] hat der Gesetzgeber ab 2005 Anforderungen für abzulagernde Restabfälle definiert, deren Ziel eine emissionsarme und möglichst nachsorgefreie Deponie ist. Dieses Ziel läßt sich nur durch eine Vorbehandlung der Restabfälle erreichen. Die hierbei festgeschriebenen Parameter, z.B. ein Glühverlust von weniger als 5% der Trockensubstanz des abzulagernden Materials, lassen sich nach bisherigem Kenntnisstand ausschließlich durch Müllverbrennungsanlagen erreichen, die somit zum Standard bei der Vorbehandlung von Restabfällen erhoben wurden. Gleichzeitig fand jedoch die Entwicklung, bzw. Weiterentwicklung eines Vorbehandlungsverfahrens, der sogenannten mechanisch – biologischen Abfallbehandlung, statt. Zu diesem Zeitpunkt erlaubten die damaligen Betriebserfahrungen keine detaillierte Bewertung der MBA, zumal mit dem Begriff MBA eine Vielzahl unterschiedlicher Vorbehandlungsmethoden zusammengefaßt wurden [44]. Verfahren, die nur eine technisch einfache Vorzerkleinerung und Homogenisierung mit einer anschließenden offenen Rotte, d.h. passiv belüftete Abfallmiete auf der Deponie, vorsahen, gehörten ebenfalls zu dem Sammelbegriff MBA, wie auch sehr aufwendige Verfahren mit aktiver Belüftung der volleingehausten Mieten und gefaßter, einer Abluftreinigung zugeführten Abluft. Der Bundesrat forderte am 03.05.1996 die Bundesregierung auf, in einem Bericht zur Notwendigkeit der Änderung der TASI die Ergebnisse intensiver Bemühungen und Untersuchungen zum Gesamtkomplex MBA mit einzubeziehen [45]. Das Ergebnis der Diskussion soll nun zu einer Novellierung der TA Siedlungsabfall führen, in der neue, für MBA – Output praktikable Parameter festgeschrieben werden sollen [46]. Hierdurch wird das Verfahren der MBA endgültig legalisiert und als Ergänzung zur Müllverbrennung zur umweltschonenden Entsorgung von Restabfällen etabliert.

Die TASI läßt in zwei Ergänzungen zu, daß die Vorbehandlung von Restabfällen über das Stichtatum 2005 hinaus, z.B. durch eine mechanisch – biologische Anlage, möglich ist, auch wenn die Parameter des Outputs (Glühverlust < 5%) nicht die Anforderungen der Anleitung erfüllen. Nämlich dann, wenn es sich bei dem Verfahren z.B. um eine Versuchsanlage handelt (Punkt 1.2 TASI von 1993). Das Bundesland Niedersachsen förderte drei großtechnische Versuchsanlagen zur mechanisch – biologischen Vorbehandlung von Restabfällen. Eine dieser Anlagen ist die Restabfallbehandlungsanlage Bassum (RABA Bassum, Landkreis Diepholz) .

#### 4.4.2 Die RABA Bassum

Das Konzept der RABA Bassum bekam 1992 den Zuschlag zur Förderung durch das Land Niedersachsen. 1998 ging die RABA Bassum als Demonstrationsanlage in Betrieb. Die MBA ist für 112.000 t/a ausgelegt. Hierbei ist die mechanische Stufe zu 100%, die biologische Stufen zur Zeit bedarfsgerecht nur zu 50 % realisiert [47].

Die RABA Bassum besteht aus einer vollständig gekapselten mechanischen Aufbereitung der Resthausmüll-, Gewerbe- und Sperrmüllfraktion. Nach einer Grobsichtung des Abfallinputs durch das Personal, erfolgt während der mechanischen Aufbereitung eine Stoffstromabtrennung der heizwertreichen Fraktion und der Eisenmetalle. Es entstehen zwei Stoffströme, die der biologischen Behandlung zugeführt werden. Als Besonderheit existiert in Bassum eine anaerobe Vorstufe, in der die Siebfraktion <40 mm vorbehandelt wird. Das entstehende Biogas wird entschwefelt und in einem BHKW verstromt.

Die Gärrückstände werden zusammen mit der zweiten Fraktion (40 – 80 mm) acht Wochen in einer komplett eingehausten Intensivrotte aerob weiterbehandelt. Es besteht die Möglichkeit der Druck- oder Saugbelüftung der Mieten.

**Tab. 3 Konzeption der RABA Bassum [5]**

Anlage	RABA Bassum im Landkreis Diepholz	
Betreiber, Standort	AWG mbH Bassum, Entsorgungszentrum Bassum (EZB)	
Angeschlossene Einwohner	z. Zt. 210.000	
Restabfallmenge (MBV)		
• aktuell (1998)	75.000 Mg/a	
• Prognose	70.000 Mg/a	
Anlagengrösse		
• genehmigt	112.000 Mg/a	
realisierte Ausbaugrößen der Baustufen		geplanter Durchsatz im 1. Bauabschnitt
• Mechanische Aufbereitung	105.000 Mg/a	60.000 Mg/a
• Klärschlamm-Annahme	7.000 Mg/a	5.000 Mg/a
• Vergärung	13.500 Mg/a	13.500 Mg/a
• Rotte, gekapselt	40.000 Mg/a	40.000 Mg/a
• Mechan. Nachbehandlung	50.000 Mg/a	25.000 Mg/a
Anlieferung		
• Bunkerart / Anzahl	2 getrennte Flachbunkerbereiche	
• Mobilgeräte	Radlader, Greiferbagger	
• Klärschlamm-Zugabe	Silo und Dickstoffpumpe	
Aufbereitung		
• Anzahl der Verfahrenslinien	2, zzgl. ein Bypass-Linie	
• Komponenten /Aggregate	Vor- und Nachzerkleinerung, mehrstufige Siebung (40/80 mm), Fe-Abscheidung, Homogenisierung, Verpressung in Container	
• ausgeschleuste Fraktionen	Metall → stoffliche Verwertung	
	hwr. Grobfraction > 80 mm → energetische Verwertung	
	Störstoffe → Deponie / therm. Behandlung	

	Inertstoffe → Deponie
	Schadstoffe → Sonderabfallentsorgung
Vergärung	
• Abfallinput 13.500Mg/a	Fraktion < 40 mm Haus- und Geschäftsmüll, Produktionsabfälle
• System	einstufige, thermophile Trockenfermentation (50 – 55 °C)
• Aufenthaltszeit	15-21 Tage
• Reaktorvolumen	1.280 m <sup>3</sup>
• Komponenten	Fermenter, Förderpumpen und –schnecken, Gasspeicher, Fackel, Dampferzeuger, BHKW, Entschwefelung von H <sub>2</sub> S durch sulfidische Bindung an Eisen
Rotte gekapselt	
• System	Tafelmiete mit Systemumsetzer „Wendelin“ der Fa. Bühler
• Rottedauer	8 Wochen, Mietenabmessung 93 x 35 x 3,3 m
• Umsetzintervall	wöchentlich, 8 Mietenfelder
• Belüftung	Saug- und Druckbelüftung (alternativ), 5 Belüftungsfelder
• Rottehalle, Rotteboden	Kalthalle, segmentierter Lochschlitzboden
Abluftbehandlung	
• System	geschlossener Biofilter mit Luftbefeuchter, ab Mitte 1999 als saurer Wäscher (pH 5)
• Durchströmungsrichtung	von unten nach oben im Saugbetrieb
• Reingasableitung	gefaßt, Ableitung über Kamin
Mechanische Nachbehandlung Rottegut	
• System	Klassierung des Rottegutes nach der Rotte
• Komponenten	Siebung, Verpressung, Verladung
• Fraktionen	Fraktion < 40 mm zur Deponie
	Fraktion < 40-80 mm zur Energ. Verwertung
Inbetriebnahme	Herbst 1997
Ablagerung	getrennte Ablagerung der vorbehandelten Abfälle in separatem Deponieabschnitt
Ausnahmegenehmigung	nach TASI Ziffer 1.2 bis 2020

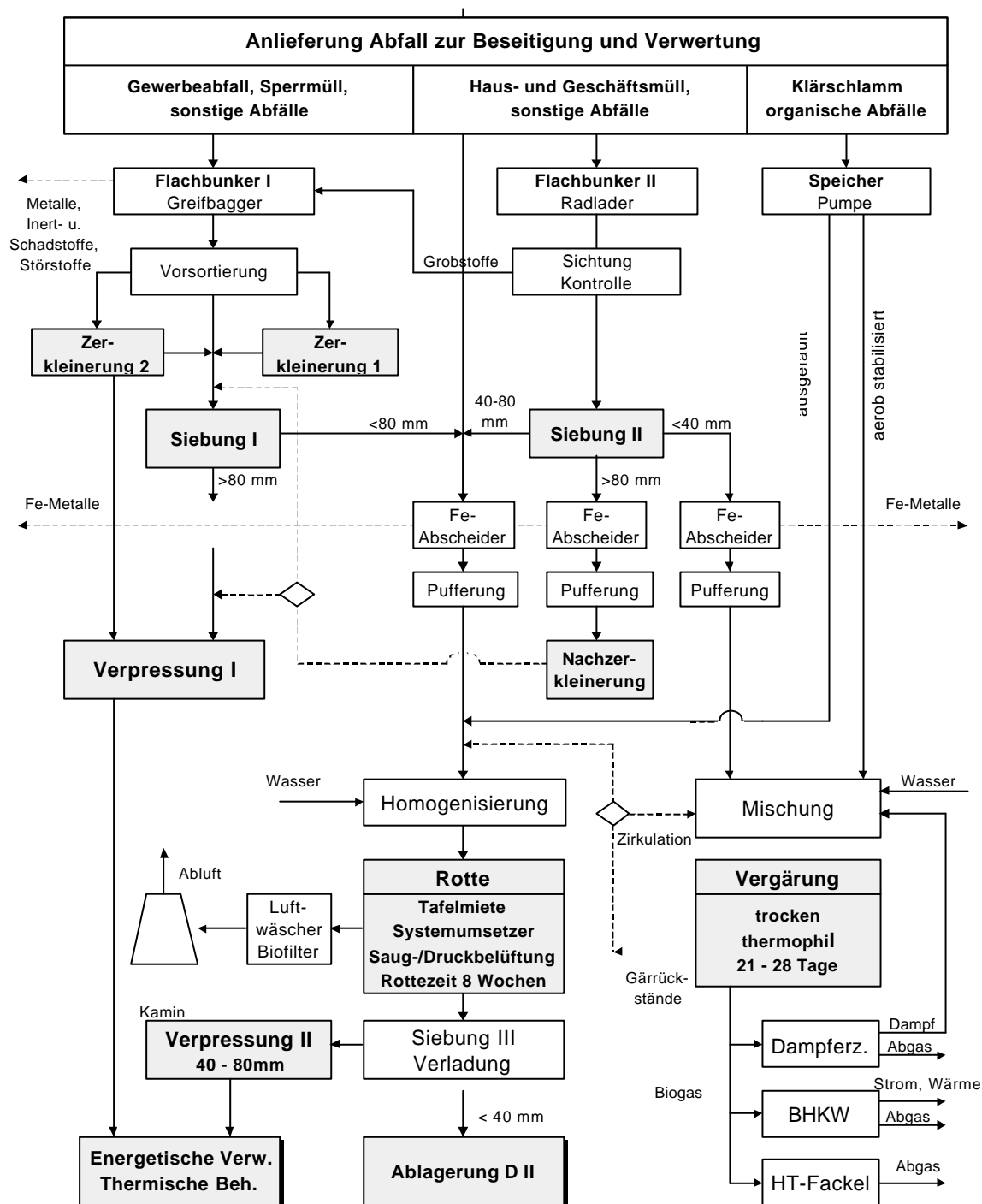


Abb. 8 Fließschema der RABA Bassum [5]

Die Abluft aus der mechanischen Aufbereitung wird zusammen mit der Rotteabluft einer Abluftreinigung zugeführt.

#### 4.4.3 Die Abluftreinigung an der RABA Bassum

Die bei der mechanisch – biologischen Behandlung anfallende Abluftmenge von bis zu 100.000 m<sup>3</sup>/h wird geteilt und einem zweistufigen Behandlungsverfahren zugeführt. Die erste Stufe besteht aus einem Sprühwäscher. Im zweiten Teil schließt sich ein vollständig gekapselter Biofilter an, der bei Bedarf mit Wasser berieselt werden kann. Anschließend wird die so gereinigte Abluft über einen Kamin abgeführt. Als Filtermaterial wird gerissenes Wurzelholz verwendet [48].

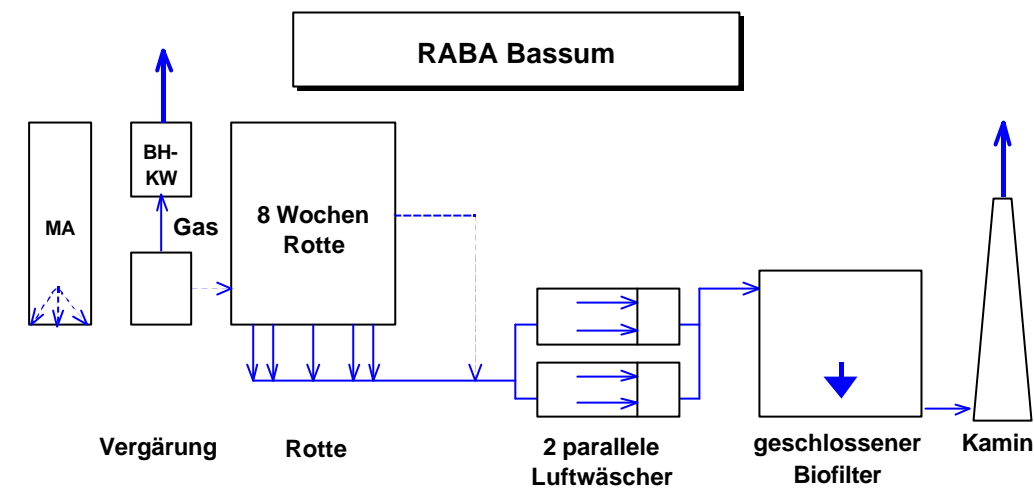


Abb. 9 Fließschema der Abluftreinigung an der RABA Bassum

Ursprünglich ist die Abluftreinigung nur zur Geruchsminimierung konzipiert worden. Die Filterflächenbelastung beträgt 180 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>h), die Raumbelastung 50 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>h).

In aktuellen Untersuchungen wird festgestellt, daß ein Grund in der unbefriedigenden Reinigungsleistung des Biofilters darin zu suchen ist, daß das in der Abluft aus MBA enthaltene Ammoniak toxisch auf die Mikroorganismen wirkt [49]. Es wird deshalb nun versucht, in den Luftwäschen eine saure Wäsche zu realisieren, um Ammoniak abzuscheiden. Als Zusatz zum Waschwasser wird Schwefelsäure verwendet [50].



**Tab. 4 Abluftbehandlung an der RABA Bassum [49]**

Luftwäscher:	einfacher Luftbefeuchter, 2-strassig, 8 Düsen, 8 mm Durchmesser	
Wasserwechsel:		
Verfahren:	alle 6 Stunden, als saurer Wäscher alle 3 Stunden	
	geschlossener Biofilter, 2-strassig, 2 Felder, von oben nach unten durchströmt, automatische Berieselung	
Abluftmenge:	80.000-100.000 m³/h	
Füllmaterial:	gerissenes Wurzelholz	
Füllhöhe:	3,3 m	
Biofilterabmessung:	Länge:	27,6 m je Feld
	Breite:	9,1 m je Feld
	Fläche:	2·250 m² = 500 m²
	Volumen:	2·830m³ = 1.660 m³
Belüftungsboden:	Spaltenboden	
Abluftableitung:	punktförmig über Kamin in 18 m über GOK	

## 4.5 Abluftemissionen aus MBA

### 4.5.1 Abluftemissionen aus MBA

In detaillierten Untersuchungen [51] zur Abluftemission aus MBA sind weit über 300 Einzelsubstanzen in der Abluft identifiziert worden. Hierbei handelt es sich sowohl um anorganische Stoffe, wie Schwermetalle oder Ammoniak, vor allem aber um organische Substanzen. Die Emission von organischen Stoffen resultiert zu einem Teil aus dem Input der Rotte, ist also Bestandteil des Restabfalls, zum anderen aus Metaboliten der Mikroorganismen, die infolge des biologischen Abbaus des Abfalls entstehen [52].

Die Emissionen von Schwermetallen (vor allem von Quecksilber) sind deutlich nachweisbar. Sie überschreiten die Grenzwerte nach TA Luft Anhang 3.1.4 jedoch nicht, zumal ein deutlicher Rückhalt durch den Biofilter festgestellt wurde [51]. Da diese Substanzen keine Relevanz für die vorliegende Arbeit haben, wird auf sie im folgenden nicht weiter eingegangen.

### 4.5.2 Emissionsquellen

Die Emissionen von organischen Luftschadstoffen sind in dieser Arbeit von zentraler Bedeutung. Quelle der organischen Schadstoffe in der Abluft von mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen sind zum einen die im Abfall enthaltenden leichtflüchtigen organischen Substanzen zum anderen die während der Rotte biogen gebildeten Metabolite [53,54,55].

GC/MS - Untersuchungen des Rotteinputs zeigen die Belastung der jeweiligen Abfallart mit VOC. Die quantifizierten Substanzen sind zu einzelnen Stoffgruppen zusammengefaßt und nach Siebgröße und Abfallherkunft sortiert. Die im folgenden dargestellten Daten sind im Rahmen einer anderen Arbeit erhoben worden [5].

Hausmüll < 40 mm ohne Nachzerkleinerung in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
67	16	129	0	443	5.629	3.897
Summe: 10.188						

Hausmüll < 40 mm mit Nachzerkleinerung in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
10	23	203	1	1.078	13.875	4.170
Summe: 19.361						

Hausmüll 40 – 80 mm ohne Nachzerkleinerung in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
86	260	90	0	1.326	19.396	5.125
Summe: 26.288						

Hausmüll 40 – 80 mm mit Nachzerkleinerung in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
6	297	741	0	1.855	4.914	2.465
Summe: 10.279						

Hausmüll > 80 mm mit Nachzerkleinerung in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
3.155	2.960	5.306	15	7.797	14.193	3.350
Summe: 36.795						

Hausmüll > 80 mm ohne Nachzerkleinerung in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
96	184	685	0	5.776	13.008	3.596
Summe: 23.345						

Sperrmüll < 80 mm in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
43	70	532	0	899	5.923	136
Summe: 7.605						

## Sperrmüll &gt; 80 mm in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
10	79	1.299	0	684	51.025	737
Summe: 53.834						

## Gewerbeabfall &lt; 80 mm in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
6	126	678	0	8.723	12.047	36.227
Summe: 57.808						

## Gewerbeabfall &gt; 80 mm in µg/kg

LHKW	BTEX	AKW	HAKW	KW	Terpene	AAK
103	330	405	0	2.541	11.430	1.881
Summe: 16.690						

LHKW: leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

BTEX: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, (o-, m-, p-) Xylol

AKW: aromatische Kohlenwasserstoffe

HAKW: halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe

KW: Kohlenwasserstoffe

AAK: Alkohole, Aldehyde und Ketone

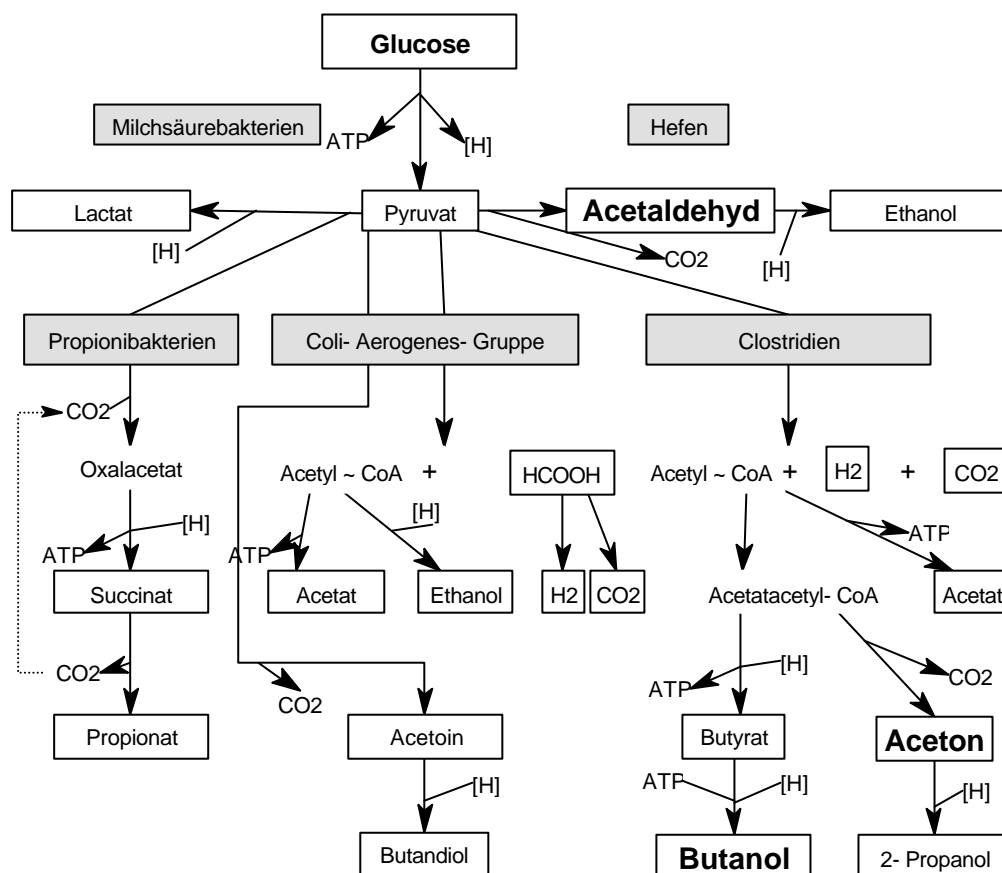
Bezogen auf die Konzentration der jeweiligen Stoffgruppe im Abfallinput lieferte die Substanzklasse der Terpene den höchsten Anteil zur VOC – Belastung des Abfalls. Die Ausnahme stellt die Gewerbeabfallfraktion < 80 mm dar. Hier wurden vor allem Alkohole, Aldehyde und Ketone als Hauptbestandteile der VOC – Kontamination des Abfalls gefunden. Die Substanzen der Stoffgruppen der LHKW und HAKW können hierbei aufgrund ihrer kleinen Konzentrationen im Abfall vernachlässigt werden. Die Summen der VOC – Konzentrationen im Abfall lagen je Siebfraktion und Abfallart zwischen 8 und 57 mg/kg MBA – Input. Infolge ihrer Flüchtigkeit werden nennenswerte Mengen dieser Stoffe aus dem Feststoff ausgetrieben und gelangen in die Abluft der MBA. Die Konzentrationsverteilung der organischen Schadstoffe (VOC) im Abfall korrelierte nur in sofern mit den Konzentrationsverhältnissen der Stoffgruppen in der Abluft, als daß die Summe aus der Terpenkonzentration und der Konzentration der nichtaromatischen sauerstoffhaltigen Verbindungen deutlich mehr als 50% am NMVOC im Feststoff, bzw. Abfall und in der Abluft der Rotte ausmachte. Die folgende Tabelle zeigt den Anteil der Summe aus Terpen- und AAK – Konzentration an der Gesamtbelastung des Abfalls mit VOC.

**Tab. 5 Anteil der Terpen – und der AAK – Konzentrationen an der Gesamtbelastung des Abfalls mit VOC**

HM	HM	HM	HM	HM	HM	SM	SM	GM	GM
<40(-)	<40(+)	40-80 (-)	40-80 (+)	>80 (-)	>80 (+)	<80	>80	<80	>80
93 %	93 %	93 %	93 %	72 %	71 %	80%	96%	83%	79%

Die Analysen der Abluft aus der RABA Bassum, die im folgenden Kapitel diskutiert werden, zeigen, daß die Anteile dieser beiden Stoffgruppen an der Gesamtzusammensetzung des NMVOC auf 60 % zurückgehen. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, daß diese Stoffe während der Rotte infolge ihrer guten biologischen Verfügbarkeit abgebaut werden. Demgegenüber gelangen die biologisch schwer abbaubaren Aromaten und HAKW ohne nennenswerte biologische Elimination in die Abluft. Einschränkend muß jedoch erwähnt werden, daß die untersuchten Abfallproben eine ähnliche Inhomogenität aufweisen, wie Restabfall insgesamt.

Eine weitere Emissionsquelle stellt die Entstehung weiterer VOC während der Lagerung und der biologischen Vorbehandlung des Abfalls dar. So kann die biologische Umsetzung von Glucose zur Bildung von z.B. Acetaldehyd führen. Acetaldehyd gelangt als leichtflüchtige Substanz infolge der hohen Rottetemperaturen in die Luft und wird so dem Rotteprozeß entzogen. Das folgende Schema zeigt exemplarisch die Bildung von organischen Luftschadstoffen aus Glucose.



**Abb. 10 Zusammenfassende Übersicht über Verlauf und Produkte der wichtigsten Gärungen [56], (beispielhafte Luftschadstoffe der Nr. 3.1.7 TA-Luft = fettgedruckt)**

#### 4.5.3 MBA relevante organische Schadstoffe in der Abluft

Basierend auf Screeninguntersuchungen der Abluft aus MBA sind 81 Substanzen als relevante Schadgaskomponenten definiert worden.

**Tab. 6 Liste der MBA relevanten Abluftinhaltsstoffe mit Angabe der Wirkungsklassen I bis III nach der TA Luft, bzw. Nr. 2.3 [57,58,59], *kursiv*: außerhalb der TA Luft (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO)[49]**

Kohlenstoffoxide		CO <sub>2</sub> , CO	Alkohole	III	Ethanol
Alkane	III	Cyclohexan	III	1-Propanol (n-Propanol)	
	III	n-Hexan bis n-Tridekan	III	2-Propanol (Isopropanol)	
		CH <sub>4</sub>	III	1-Butanol	
Alkylbenzole	2.3	Benzol	III	2-Butanol	
(arom. KW)	II	Toluol (Methylbenzol)	III	2-Methyl-1-propanol (Isobut.)	
	II	m-/p-/o-Ethyltoluole	III	2-Methyl-2-propanol (tert-But.)	
	I	p-tert-Butyltoluol	III	3-Methyl-1-butanol	
	II	Ethylbenzol	III	2-Methyl-1-butanol	
	III	n-Propylbenzol			
	G I	iso-Propylbenzol(Cumol)	Ether	I	Tetrahydrofuran (THF)
	II	Xylole (Dimethylbenzole)	Ester	II	Methylacetat
	II/III	Trimethylbenzole		III	Ethylacetat
	II	Tetrahydronaphthalin		G I	n-Butylacetat
	II	Styrol			
	I	Naphthalin	Carbonsäuren	I	Ameisensäure (Methansäure)
Chlorbenzole	II	Chlorbenzol		II	Essigsäure (Ethansäure)
	I	1,2-Dichlorbenzol	Ketone	III	2-Propanon (Aceton)
	I	1,3-Dichlorbenzol		III	2-Butanon
	II	1,4-Dichlorbenzol		III	2-Pentanon
	I	Trichlorbenzole		III	3-Pentanon
CKW	I	Chlormethan		I	2-Hexanon
	I	Dichlormethan		II	2-Heptanon
	I	Trichlormethan		II	3-Heptanon
	I	Tetrachlormethan		II	4-Methyl-3-penten-2-on
	2.3	1,2-Dichlorethan		I	Cyclohexanon
	II	1,1,1-Trichlorethan		II	Acetophenon
			Terpene	III	α-/β- Pinen
				II	Limonen
				I	Kampfer
	2.3	Trichlorethen	Schwefelhaltige	I	Methanthiol
	I	Tetrachlorethen	Verbindungen	I	Ethanthiol
FCKW	III	R 11		I	Butanthiol
	III	R 12		G I	Dimethylsulfid
		R21, R22, R113, R114		G I	Dimethyldisulfid
Phenole	I	Phenol	Stickstoffhaltige		NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, NO
	G I	Kresole	Verbindungen	II	Acetonitril
Biphenyl	I	Biphenyl		I	Pyridin
Aldehyde	I	Methanal (Formaldehyd)		II	2-Methylpyridin
	I	Ethanal (Acetaldehyd)		I/II	4-Methylpyridin
	II	Propanal (Propionaldehyd)	PCDD/F		nach 17. BImSchV
	II	Butanal (n-Butyraldehyd)	Metalle	I	Quecksilber, Cd, Tl
	III	2-Methylpropanal (i-Butyra)	und ihre Ver-	II	As, Co, Ni, Se
	G	Pentanal (n-Valeraldehyd)	bindungen	III	Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn
	II	3-Methylbutanal (i-Valera.)			
	II	Benzaldehyd			
	I	2-Butenal (Crotonaldehyd)			

I, II, III: Klassen TA Luft  
 G I: geruchsintensiv,  
 Schwellenwert ≤ 0,05 mg/m<sup>3</sup>  
 2.3: krebserzeugende Stoffe

Aufwendige Abluftuntersuchungen an der RABA Bassum ergeben eine Vielzahl von Stoffen in der Abluft. Exemplarisch sind in Tabelle 7 die Ergebnisse der Abluftanalysen der Roh- und Reinabluf nach Substanzeinordnung der TA Luft [3] zusammengestellt. Aus diesen Daten kann gleichzeitig die Leistung der Abluftreinigung der RABA Bassum dargestellt werden.

**Tab. 7 Org. Stoffe in der Abluft der RABA Bassum geordnet nach den Substanzklassen der TA Luft [49]**

Wirkungs- Klasse nach TA Luft	Komponente	17. Jun 98 Rohgas µg/m³	17. Jun 98 Reingas µg/m³	17. Jun 98 h - Biofilter %	18. Jun 98 Rohgas µg/m³	18. Jun 98 Reingas µg/m³	18. Jun 98 h - Biofilter %
1	Isopropylbenzol	< BG	< BG	-	25	20	20
1	4-tert.-Butyltoluol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	Naphthalin	20	< BG	50	30	< BG	67
1	Chlorbenzol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	1,2-Dichlorbenzol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	1,3-Dichlorbenzol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	1,3,5-Trichlorbenzol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	1,2,3-Trichlorbenzol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	1,2,4-Trichlorbenzol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	Tetrachlorethen	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	Phenol	30	33	-10	20	25	-25
1	o-Kresol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	m/p-Kresol	25	23	8	30	25	17
1	Biphenyl	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	n-Butylacetat	< BG	< BG	-	120	< BG	92
1	Cyclohexanon	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	2-Hexanon	< BG	< BG	-	20	< BG	50
1	Kampfer	70	28	60	130	25	81
1	Butanthiol	< BG	< BG	-	< BG	25	-25
1	Dimethyldisulfid	250	56	78	890	500	44
1	Formaldehyd	< BG	71	-610	< BG	< BG	-
1	Acetaldehyd	110	130	-18	120	< BG	96
1	Tetrachlormethan	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	Crotonaldehyd	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
1	Dichlormethan	14	14	-	5	197 <sup>a)</sup>	-3840
1	Trichlormethan	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
	<b>Summe Klasse 1</b>	<b>529</b>	<b>365</b>		<b>1.410</b>	<b>852</b>	
2	Toluol	130	65	50	280	200	29
2	3/4-Ethyltoluol	120	< BG	92	260	160	38
2	2-Ethyltoluol	45	< BG	78	105	90	14
2	Ethylbenzol	95	37	61	130	95	27
2	m/p-Xylol	450	130	71	600	420	30
2	o-Xylol	90	33	63	150	140	7
2	1,3,5-Trimethylbenzol	40	< BG	75	110	75	32
2	1,2,4-Trimethylbenzol	160	33	79	340	200	41
2	1,2,3-Trimethylbenzol	45	< BG	78	130	120	8
2	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin	< BG	< BG	-	25	20	20
2	1,4-Dichlorbenzol	< BG	< BG	-	25	20	20
2	Styrol	45	< BG	78	110	40	64
2	2-Heptanon	25	< BG	60	90	< BG	89
2	3-Heptanon	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	4-Methyl-3-penten-2-on	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	Acetophenon	45	37	18	40	20	50
2	Limonen	810	< BG	99	2.200	130	94
2	Propionaldehyd	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-

Wirkungs- Klasse nach TA Luft	Komponente	17. Jun 98 Rohgas µg/m³	17. Jun 98 Reingas µg/m³	17. Jun 98 h - Biofilter %	18. Jun 98 Rohgas µg/m³	18. Jun 98 Reingas µg/m³	18. Jun 98 h - Biofilter %
2	Butyr/Isobutyraldehyd	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	Benzaldehyd	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	Isovaleraldehyd	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	Valeraldehyd	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	Methylacetat	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	Acetonitril	62	< BG	96	39	< BG	94
2	Tetrahydrofuran	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2	1,1,1-Trichlorethan	< BG	< BG	-	12	< BG	79
<b>Summe Klasse 2</b>		<b>2.162</b>	<b>408</b>		<b>4.646</b>	<b>1.745</b>	
3	Cyclohexan	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
3	n-Hexan	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
3	n-Heptan	60	< BG	83	90	30	67
3	n-Octan	25	< BG	60	85	< BG	88
3	n-Nonan	70	< BG	86	100	< BG	90
3	n-Decan	110	< BG	91	280	< BG	96
3	n-Undecan	80	< BG	88	290	30	90
3	n-Dodecan	30	< BG	67	105	< BG	90
3	n-Tridecan	< BG	< BG	-	20	< BG	50
3	n-Propylbenzol	35	< BG	71	65	55	15
3	2-Butanon	280	< BG	96	760	< BG	99
3	2-Pentanon	30	< BG	67	95	< BG	89
3	3-Pentanon	< BG	< BG	-	40	< BG	75
3	alpha-Pinen	280	47	83	610	250	59
3	beta-Pinen	120	23	81	300	140	53
3	Aceton	1.200	< BG	100	1.900	< BG	100
3	Ethylacetat	< BG	< BG	-	44	< BG	94
3	2-Propanol	< BG	< BG	-	130	< BG	98
3	Ethanol	110	< BG	98	390	< BG	99
3	1-Butanol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
3	2-Butanol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
3	1-Propanol	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
<b>Summe Klasse 3</b>		<b>2.430</b>	<b>168</b>		<b>5.304</b>	<b>598</b>	
<b>Summe Klasse 1-3</b>		<b>5.121</b>	<b>940</b>		<b>11.360</b>	<b>3.195</b>	
2.3	Benzol	< BG	< BG	-	35	35	0
2.3	1,2-Dichlorethan	< BG	< BG	-	< BG	< BG	-
2.3	Trichlorethen	20	28	-40	24	50	-108
<b>Summe Klasse 2.3</b>		<b>20</b>	<b>28</b>		<b>59</b>	<b>85</b>	

a) Wert liegt ausserhalb der Kalibrierung

\* wegen Überlappung nicht auswertbar

\*\* wegen Überladung des Detektors nicht auswertbar

Die grau hinterlegten Meßergebnisse zeigen die besondere Problematik, die die Biofiltertechnologie als Abluftreinigung an MBA bewirkt. Während wasserlösliche Stoffe, wie z.B. Aceton, Ethanol, Ethylacetat, Acetaldehyd, aber auch die biologisch gut abbaubaren langkettigen Kohlenwasserstoffe mit Wirkungsgraden zwischen 90% und 100% aus der Abluft entfernt werden, findet man bei den umwelt- und toxikologisch relevanten Aromaten nur einen geringen Abscheidegrad. Für halogenierte Stoffe wie z.B. für das Dichlormethan oder Trichlorethan werden sogar negative Wirkungsgrade, also die Bildung dieser Stoffe im Biofilter gefunden. Für die experimentellen Untersuchungen zur Photooxidation ist es deshalb wichtig, die Wirkung der Photooxidation gerade auf diese Stoffe eingehend zu studieren.



## 4.6 Untersuchung der photooxidativen Abluftreinigung an der RABA Bassum anhand von ausgewählten Leitsubstanzen

### 4.6.1 Auswahl der zu quantifizierenden Stoffe für die Versuche an der RABA Bassum

Anhand der Daten zur Abluftemission der RABA Bassum (Tab. 7) sind folgende Substanzen ausgesucht worden, die in den Versuchen mit den Photooxidationsaggregaten mittels Thermodesorption – GC/MS Analysen quantifiziert wurden. Zusätzlich zu diesen MBA – relevanten Schadgasen sind Substanzen in die Liste aufgenommen worden, von denen bekannt ist [60], daß sie zu den Produkten von photooxidativen Prozessen in der Gasphase gehören. Aus Gründen der Übersichtlichkeit, wurden diese Einzelstoffe in der Auswertung zu Gruppen zusammengefaßt.

**Tab. 8 Quantifizierte organische Abluftinhaltsstoffe zur Untersuchung der Wirkmechanismen der photooxidativen Behandlung von MBA – Abluft**

Substanzname	Stoffgruppenbezeichnung	Substanzname	Stoffgruppenbezeichnung
Chlormethan	Halogenierte Kohlenwasserstoffe - HKW	Benzol	BTX
Trichlorfluormethan		Toluol	
trans-1,2-Dichlorethen		Ethylbenzol	
Dichlormethan		o-Xylol	
cis-1,2-Dichlorethen		m- Xylol	
1,1-Dichlorethan		p- Xylol	
Chloroform		α-Pinen	Terpene
Tetrachlorkohlenstoff		Camphen	
Trichlorethen		β-Pinen	
Tetrachlorethen		Limonen	
Chlorbenzol		Aceton	Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe - SKW
1,3-Dichlorbenzol		Essigsäure	
1,4-Dichlorbenzol		2-Heptanon	
1,2-Dichlorbenzol		Acetaldehyd	
1,2,4-Trichlorbenzol		Ethanol	
Styrol	Phenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe - PKW	Methylacetat	Aromatische SKW - ASKW
iso-Propylbenzol		Ethylacetat	
n-Propylbenzol		Phenol	
1,3,5-Trimethylbenzol		Acetophenon	
tert.-Butylbenzol		Benzoessäure	
1,2,4-Trimethylbenzol		Benzaldehyd	
sec.-Butylbenzol			
p-Isopropyltoluol			
n-Butylbenzol			
Naphthalin			

In den Analysen sind m/p – Xylol stets zusammengefaßt, da diese beiden Substanzen als Strukturisomere zur gleichen Zeit von der GC – Säule eluieren. Die Auswahl umfaßt vor allem solche Stoffe, deren Nachweis mit der genannten Probenahme- und Analysentechnik<sup>2</sup> gut gelingt. Die Terpene und einfachen Kohlenwasserstoffe, die zwar gut im Biofilter abgebaut werden, sind bei der verwendeten Analysentechnik ebenfalls berücksichtigt, da es sich hierbei um Hauptkomponenten in der Abluft aus MBA handelt.

Zusätzlich ist durch eine weitere Probenahme der Methananteil in der Abluft bestimmt worden, um genaueren Aufschluß darüber zu erhalten, ob sich durch die Anwesenheit von OH – Radikalen im Aggregat eine nennenswerte Reduktion dieses klimarelevanten Abluftbestandteils einer MBA erreichen läßt. Ferner ist an jedem Meßtag der TOC im Zulauf und in der Reinluft des Photooxidationsaggregates bestimmt worden.

#### **4.6.2 Auswahl von Leitsubstanzen zur detaillierten Untersuchung der Photooxidation im Labor**

Zur eingehenden Untersuchung der photooxidativen Behandlung von organischen Luftschadstoffen sind aus der voranstehenden Liste einzelne Stoffe der wichtigsten Substanzkategorien ausgewählt worden. Zu diesen Stoffen zählen:

- Toluol / Stoffgruppe der Aromaten
- Limonen / Stoffgruppe der Terpene
- Pentan / Stoffgruppe der Kohlenwasserstoffe
- Methoxy –tert.–buthylether (MPA) / Stoffgruppe der sauerstoffhaltigen Verbindungen
- Benzaldehyd / Produkt der Photooxidation
- Aceton / Produkt der Photooxidation

Die Untersuchungen mit diesen Leitsubstanzen werden in den folgenden Kapiteln ausführlich vorgestellt und diskutiert.

---

<sup>2</sup> Vgl. Kap.: 3.4

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Vorbemerkungen

Der vorliegende experimentelle Teil gliedert sich in drei Teilabschnitte. Zunächst werden die Untersuchungen und Ergebnisse aus den Versuchen an der RABA Bassum vorgestellt und diskutiert. Die speziellen Fragestellungen, die sich hieraus ergaben, wurden im Technikum und im Labor des Instituts für Technische Chemie der Universität Hannover bearbeitet. Die hierzu durchgeführten Versuche und dabei erzielten Ergebnisse werden deshalb darauf folgend besprochen.

Im letzten Teil dieses Kapitels wird die photooxidative Behandlung von styrolhaltiger Abluft untersucht. Diese spezielle Fragestellung ergab sich aus einer Beobachtung in den Versuchen an der RABA Bassum und behandelt das Thema der Feststoffbildung aus gasförmigen organischen Abluftinhaltsstoffen unter der Einwirkung von UV - Licht, das bei einem Einsatz der Photooxidation große Probleme aufwerfen kann.

### 5.2 Photooxidative Behandlung eines realen Abgases aus der RABA Bassum

Im Rahmen von Untersuchungen an der RABA Bassum sind Versuche durchgeführt worden, mit denen das Konzept geprüft wurde, durch die Photooxidation der organischen Abluftinhaltsstoffe vor allem solche Verbindungen zu erzeugen, die in einem zweiten Schritt, d.h. im Biofilter, zu schadlosen Substanzen umgesetzt werden können. Hierzu wurde in mehreren Meßprogrammen ein Teilstrom aus dem Abluftpfad der MBA, bestehend aus Rotte – Luftwäscher – Biofilter – Kamin, entnommen und durch ein Photooxidationsaggregat geleitet. Die Abluftmengen wurde hierbei variiert, so daß verschiedene Verweilzeiten in dem Aggregat erreicht wurden. Die Aggregate wurden an zwei Stellen des Abluftpfades der MBA installiert. Zum einen wurde Abluft hinter dem Biofilter<sup>3</sup> entnommen, zum anderen ist die Abluft direkt nach der Rotte, also vor dem Luftwäscher<sup>4</sup> entnommen worden. Für die Versuche sind insgesamt drei verschiedene Aggregate eingesetzt worden, die sich in der Strahlerleistung, Geometrie und der Abluftführung unterschieden. Die folgende Abbildung zeigt die einzelnen Standorte der Photooxidationsaggregate an der RABA Bassum.

---

<sup>3</sup> im folgenden mit NB (nach Biofilter) bezeichnet

<sup>4</sup> im folgenden mit VW (vor Wäscher) bezeichnet

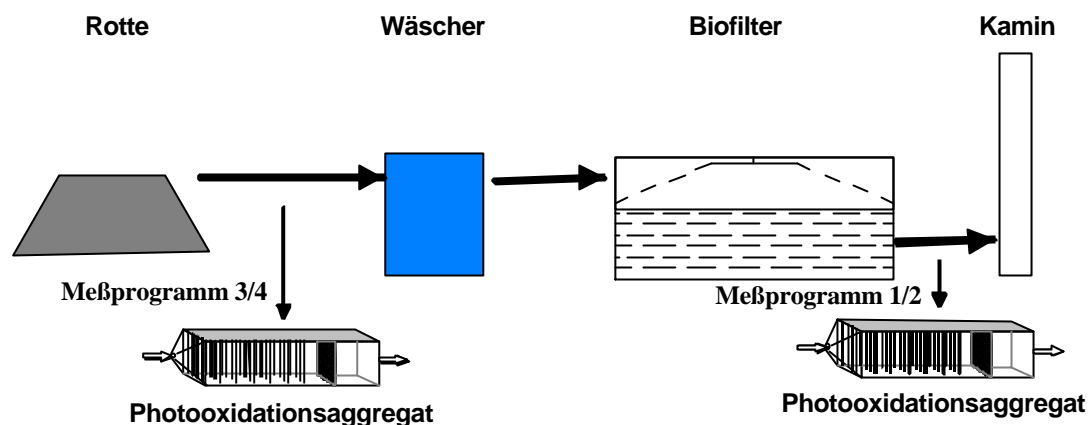


Abb. 11 Standorte der Photooxidationsaggregate während der Meßprogramme an der RABA Bassum

### 5.2.1 Photooxidative Behandlung der MBA – Abluft nach dem Biofilter

In der nachstehenden Tabelle sind die Versuche aufgeführt, bei denen ein Teilabluftstrom hinter dem Biofilter durch die Aggregate geleitet und photooxidativ behandelt wurde:

Tab. 9 Übersicht über die Versuche nach Biofilter

Meßprogramm	Versuchs Nr.	Aggregattyp	Behandelte Luftmenge [m <sup>3</sup> 7h]	VWZ [s]	Einschübe mit Kieselgel
1a	1a	A	5000	1,8	-
1b	2	B	2500	3,6	-
2	3	C	995	7	-
2	4	C	995	7	-
2	5	C	995	7	-
2	6	C	995	7	Zwei
2	7	C	491	14	Zwei
2	8	C	491	14	Zwei
2	9	C	491	14	-
2	10	C	491	14	Vier
2	11	C	212	32	Vier
2	12	C	257	26	-

Im ersten Versuch ist das Aggregat A auch vor dem Luftwäscher betrieben worden. Dieser Vorversuch hatte den Zweck, vor den eingehenden Versuchen die

Leistungsfähigkeit der Photooxidation vorab zu testen. Die Ergebnisse aus diesem Versuch werden daher als Versuchsnummer 1a (NB) und 1b (VW) zusammengefaßt und im Zusammenhang diskutiert.

### 5.2.2 Meßprogramm 1a; Zeitraum 30.9. - 2.10.1998

In Vorversuchen an der RABA Bassum mit einem Versuchsaggregat konnte bereits vor Beginn des Projektes beobachtet werden, daß eine photooxidative Behandlung der Abluft aus MBA auf Anhieb den gewünschten Erfolg bringt. Es konnte durch FID – Messungen gezeigt werden, daß eine Minderung des TOC vorhanden war. In GC-MS Analysen der Abluft vor und hinter dem Photooxidationsaggregat konnte gleichzeitig eine Erhöhung der Konzentration von partiell oxidierten Substanzen in der Abluft des Aggregates nachgewiesen werden.

Es sind Versuche an zwei Standorten durchgeführt worden:

1. Behandlung von 5000m<sup>3</sup>/h nach Biofilter (Meßstellen NB / NUV)
2. Behandlung von 5000m<sup>3</sup>/h vor Luftwäscher (Meßstellen VW / NUV)

**Tab. 10 Ergebnisse der GC/MS – Analysen aus dem Versuch 1a und 1b an der RABA Bassum**

Komponente	Standort A, 30.09.98 V. 1a		Standort B, 02.10.98 V. 1b	
	NB [µg/m <sup>3</sup> ]	NUV[µg/m <sup>3</sup> ]	VW	NUV
n-Hexan	20	40	25	30
n-Heptan	80	170	75	245
n-Octan	120	25	130	<BG
n-Nonan	150	<BG	130	<BG
n-Decan	95	<BG	435	<BG
n-Undecan	20	<BG	390	<BG
n-Dodecan	<BG	<BG	140	<BG
n-Tridecan	<BG	<BG	55	<BG
Benzol	<BG	<BG	<BG	25
Toluol	605	2185	305	3055
3 / 4 –Ethyltoluol	580	<BG	380	45
2-Ethyltoluol	195	<BG	110	<BG
Ethylbenzol	435	585	575	1720
n-Propylbenzol	130	<BG	<BG	20
m/p-Xylol	1355	510	1765	2370
o-Xylol	420	115	685	560
1,3,5-Trimethylbenzol	195	<BG	130	<BG
1,2,4-Trimethylbenzol	550	<BG	380	<BG
1,2,3-Trimethylbenzol	175	<BG	90	<BG
Styrol	80	<BG	140	25
Naphthalin	30	<BG	25	<BG

1,4-Dichlorbenzol	25	<BG	20	<BG
Tetrachlorethen	20	<BG	20	<BG
Phenol	45	25	20	30
2-Butanon	80	2750	1385	2730
2-Pentanon	<BG	<BG	115	40
3-Pentanon	20	<BG	55	35
2-Heptanon	30	40	105	20
Acetophenon	45	25	50	60
$\alpha$ -Pinen	785	<BG	1805	240
$\beta$ -Pinen	610	<BG	550	30
Limonen	685	<BG	2395	<BG
Kampfer	240	<BG	290	<BG
Dimethyldisulfid	270	45	260	80
Formaldehyd	<BG	<BG	<BG	<BG
Acetaldehyd	<BG	170	1200	1400
Aceton	19	4600	4700	6600
Propionaldehyd	11	41	65	80
Benzaldehyd	<BG	n.a.	150	<BG
THF	200	35	<BG	20
1,1,1-Trichlorethen	110	58	230	106
Ethylacetat	<BG	<BG	190	49
2-Propanol	<BG	450	38	230
Dichlormethan	380	320	110	77
Ethanol	<BG	<BG	2400	1200
Trichlorethen	12	<BG	8	<BG
Acetonitril	<BG	<BG	53	17
Chloroform	<BG	<BG	<BG	<BG
2-Butanol	<BG	<BG	<BG	<BG
1-Propanol	<BG	<BG	<BG	<BG
1-Butanol	<BG	<BG	<BG	<BG

&lt;BG: kleiner Bestimmungsgrenze

n.a.: nicht auswertbar

Bestimmungsgrenzen: 20 $\mu$ g/m<sup>3</sup>; 10 $\mu$ g/m<sup>3</sup> für Aldehyde und Ketone; 5 $\mu$ g/m<sup>3</sup> für CKWs und Alkohole

Die Komponenten in den grau hinterlegten Zeilen werden gut bis sehr gut photooxidativ abgebaut. Am signifikantesten ist die Konzentrationsabnahme der Terpene und der Trimethylbenzole.

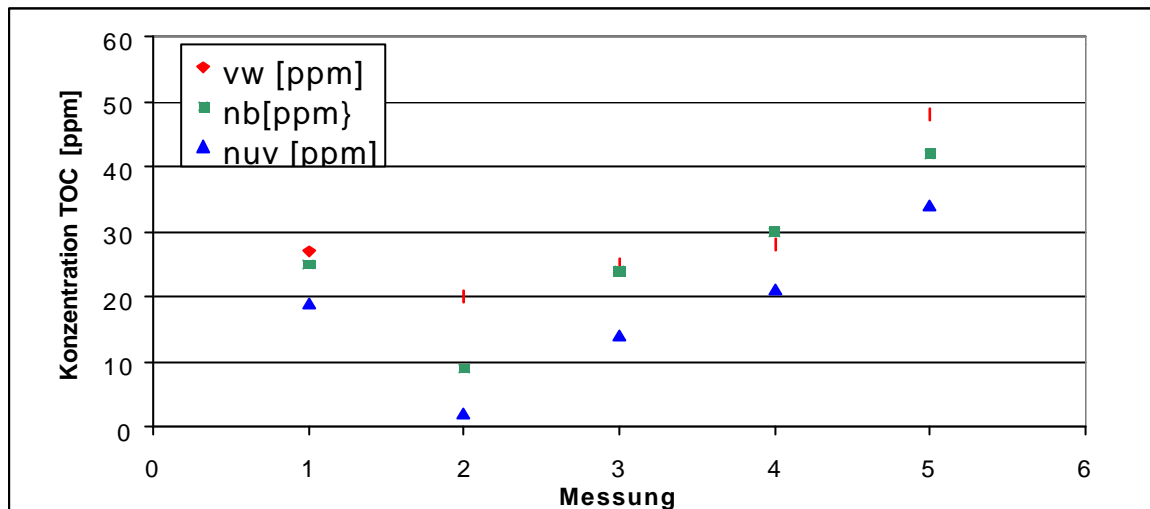
Mit Ausnahme von Benzol und Phenol zeigen die weiß hinterlegten Spalten die Produkte der Photooxidation, die in der Regel als partialoxidierte organische Verbindungen identifiziert wurden. Bemerkenswert ist hierbei allerdings die Konzentrationszunahme von Toluol und Ethylbenzol. Da andere aromatische Verbindungen gut umgesetzt

wurden, muß nun nach den Ursachen für die Zunahme von z.B. Toluol und Ethylbenzol gesucht werden. Die erhebliche Zunahme von Aceton, 2-Butanon und Acetaldehyd zeigt, daß die kurzen Verweilzeiten der zugeführten Schadmoleküle in der Anlage bei diesen Versuchen ausreichen, um den Anteil biologisch gut abbaubarer Stoffe in der Abluft zu erhöhen. Es gelingt jedoch mit diesen Versuchsparametern nicht, eine echte Emissionsminderung zu erreichen. Der bei diesen Versuchen gewählte Volumenstrom führt zu einem Durchbruch der partialoxidierten Zwischenprodukte. Die Konzentrationsänderungen von Benzol und Phenol sind nicht signifikant, da sie im Bereich der Nachweisgrenzen liegen.

Die gegenübergestellten Meßdaten des Versuchs 1b sind mit denen aus 1a vergleichbar. Herauszustellen ist, daß die Konzentrationserhöhung der BTEX –Aromaten stärker ausfällt. Diese Beobachtung erklärt sich dadurch, daß die Geamtbelastung durch organische Abluftinhaltsstoffe des Aggregats bei sonst gleichen Betriebsbedingungen an der Stelle „vor Wäscher“ wesentlich höher war. Da die Konzentration an verfügbaren photochemisch gebildeten Oxidantien im Aggregat aber gleich groß war wie bei Versuch 1a, resultierte daraus ein geringerer Abbau von Schadstoffen. Ausgehend von der Annahme, daß die BTEX – Aromaten Produkte aus höher substituierten Molekülen, beispielsweise der Trimethylbenzole, sind, stehen nach diesen Reaktionen nicht mehr ausreichend Oxidantien und Zeit zur Verfügung, um auch für diese stabilen Zwischenprodukte einen Abbau zu beobachten.

### **5.2.3 Meßprogramm 1b; Zeitraum 28.06. – 20.08.1999**

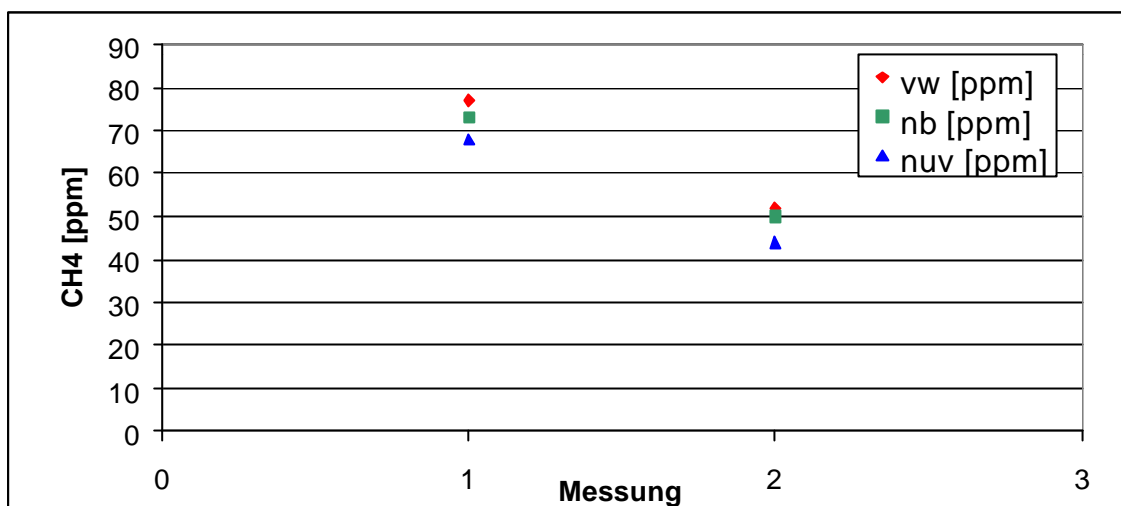
In diesem zweiten Versuch ist ein modifiziertes UV – Aggregat zum Einsatz gekommen. Die Leistung ist durch Einbau von weiteren Strahlern auf 2,74 kW verdoppelt worden. Aus der Leistungserhöhung resultierte ein deutlich geringerer Abstand der Strahler zueinander und damit eine höhere Photonendichte. Der Versuch lief über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten. In regelmäßigen Abständen fanden Probenahmen statt. Die Probenahmen umfaßten die Beladung von Tenaxröhrchen, Entnahme von Abluftproben in Glasvials zur Methanbestimmung und online FID – Messungen. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der FID – Messungen sowie die der Methankonzentrationen.



**Abb. 12** Darstellung der FID – Werte des Versuches drei

Die Minderung des TOCs in der Abluft der MBA nach Biofilter infolge der Photooxidation ist über die ganze Meßphase gleichbleibend. Gemittelt liegt der Wirkungsgrad der Photooxidation über den gesamten Zeitraum dieses Versuchs bei 38,5 % bezogen auf den TOC. Bemerkenswert ist bei diesem Ergebnis, daß die TOC – Minderung in der Abluft durch den Biofilter sehr stark schwankt. Bei den Messungen eins, drei und vier war keine Emissionsminderung durch den Biofilter, bezogen auf den TOC, festzustellen. Die Ergebnisse der Messungen zwei und fünf wiesen einen Wirkungsgrad des Biofilters aus, der bei etwa 50% lag. Die Beobachtung, daß bei der zweiten Messung die Reinluftwerte hinter dem Photooxidationsaggregat fast keinen meßbaren TOC mehr enthielten und auch die Reinigungsleistung des Biofilters an diesem Tag besonders gut war, läßt darauf schließen, daß der Methananteil am TOC der Abluft an diesem Meßtag sehr gering war. Denn von Biofiltern ist bekannt, daß durch sie Methan nicht aus Abluft entfernt werden kann. Die folgende Darstellung belegt darüber hinaus, daß auch mit dem Verfahren der Photooxidation keine wesentliche Emissionsminderung von Methan erreicht werden konnte. Deshalb schließt der niedrige TOC der zweiten Messung aus, daß Methan in nennenswerter Konzentration im TOC enthalten war.





**Abb. 13** Darstellung der Methankonzentrationen an zwei Meßtagen in der Abluft

Die Abnahme der Methankonzentration in der Abluft ist mit 7 % und 12 % an den zwei Meßtagen gering. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da Methan ein chemisch sehr stabiles Molekül ist, das kaum polarisiert werden kann. Daher muß davon ausgegangen werden, daß eine Reaktion von Methan mit photochemisch gebildeten Oxidantien nur sehr langsam verläuft. Darüber wird das notwendige Oxidationspotential zur Reaktion mit Methan nur von  $O(^1D)$  Spezies und  $OH$  – Radikalen aufgebracht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für diese Reaktion sind jedoch sehr klein<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Vgl.: Tab. 2

Während dieses Meßprogramms wurden Tenaxröhrchen mit Abluft der einzelnen Meßstellen beladen und mittels Thermodesorption / GC-MS analysiert. Die Auswertung der TCT – GC/MS Analysen führte zu folgenden Ergebnissen.

**Tab. 11 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 2 an der RABA Bassum**

COMPOUND NAME	VW µg/m <sup>3</sup>	NB µg/m <sup>3</sup>	NUV µg/m <sup>3</sup>
Chloroform	39	<BG	<BG
Benzol	28	25	<BG
Trichlorethen	35	<BG	<BG
Toluol	476	137	<BG
Tetrachlorethen	<BG	<BG	<BG
Ethylbenzol	957	249	<BG
m-/p- Xylol	1812	949	<BG
o-Xylol	1690	967	26
Styrol	415	43	<BG
iso-Propylbenzol	60	28	<BG
n-Propylbenzol	214	90	<BG
1,3,5-Trimethylbenzol	210	195	<BG
1,2,4-Trimethylbenzol	874	421	<BG
p-Isopropyltoluol	107	<BG	<BG
1,3-Dichlorbenzol	<BG	<BG	<BG
n-Butylbenzol	57	24	<BG
1,4-Dichlorbenzol	<BG	<BG	<BG
1,2-Dichlorbenzol	<BG	<BG	<BG
Naphthalin	76	33	<BG
n-Hexan	47	44	<BG
n- Heptan	1434	225	84
n-Octan	898	174	46
n-Nonan	717	57	40
α-Pinen	5085	1214	<BG
Camphen	510	312	<BG
n-Decan	2684	126	49
β-Pinen	2365	580	<BG
Limonen	18494	639	55
n-Undecan	3617	445	214
n-Dodecan	2041	133	74
n-Tridecan	942	128	108
<b>Acetaldehyd</b>	<b>14132</b>	<b>8007</b>	<b>9258</b>
<b>Ethanol</b>	<b>1281</b>	<b>n.a.</b>	<b>4066</b>
<b>2-Butanon</b>	<b>2748</b>	<b>59</b>	<b>933</b>
Ethylacetat	5362	n.a.	364

Bestimmungsgrenze: BG=20 µg/m<sup>3</sup>

n.a.: Peak nicht auswertbar

Die GC/MS Analysen des dritten Versuchs zeigen ähnliche Ergebnisse wie beim Versuch 1a. Es fand eine Zunahme partiell oxidierten organischer Verbindungen nach der Photooxidation statt. Hierbei ist die Zunahme von Acetaldehyd besonders hervorzuheben, da dieser Stoff in der TA Luft der Substanzklasse I eingeordnet ist. Die Emission dieses Stoffes ist unter toxikologischen Gesichtspunkten also bedenklicher, als eine Emission von Stoffen der Klassen II oder III<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Vgl.: Tab. 6

Die Erhöhung einiger aromatischer Verbindungen, insbesondere Toluol, das im Versuch 1a auch zu den Produkten der Photooxidation gehörte, wurde in diesem Meßprogramm nicht mehr gefunden. Ein weiterer Unterschied war die deutliche Zunahme der Ethanolkonzentration. Ethanol gehört ebenfalls zu den biologisch gut abbaubaren Verbindungen und damit zu den „angestrebten Produkten“. In diesem Meßprogramm konnte also bereits gezeigt werden, daß es mit ca. 2,5 kW Lichtleistung und einer Verweilzeit von vier Sekunden gelingt, die MBA – relevanten und biologisch schwer abbaubaren Substanzen zu wasserlöslichen, biologisch gut abbaubaren Verbindungen zu oxidieren. Gleichzeitig konnte eine Homogenisierung der Abluft erreicht werden, da während der photooxidativen Prozesse immer dieselben stabilen Zwischenprodukte entstehen.

In weiteren Meßprogrammen ist nun versucht worden, diese polaren Produkte der Partialoxidation weiter zu oxidieren, um die Möglichkeit zu prüfen, ob das Verfahren der Photooxidation auch als eigenständige Abluftreinigung an MBA zu betreiben ist. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit dieser Abluftreinigungsmethode ist es jedoch sinnvoll, die Lichtleistung und damit die Betriebskosten nicht weiter zu erhöhen, sondern nach anderen Ansätzen zur Optimierung des Verfahrens zu suchen.

In den bisher beschriebenen Versuchen wurde Aktivkohle am Ende des Kanals als Adsorber eingesetzt. Da Aktivkohle als unpolare Adsorber unpolare Substanzen besser adsorbiert als polare, kommt es zur Konkurrenz um freie Adsorptionsplätze zwischen anoxidierten Stoffen und unpolaren Substanzen. Da bei der momentanen Anordnung kein weiterer Oxidationsschritt nach dem Adsorber folgt, treten insbesondere die unvollständig umgesetzten polaren, organischen Komponenten aus dem Kanal aus.

Ziel einer weiteren Optimierung des Photooxidationsaggregates muß es daher sein, im System nicht nur unpolare Adsorber, sondern auch polare einzusetzen und diese im Lichtfeld so zu positionieren, daß nicht nur eine Erhöhung der Verweilzeit der Spezies, sondern auch ihre Aufkonzentrierung erfolgt. Durch diese Konzentrationserhöhung soll so die lokale Umsetzung mit den verfügbaren Oxidantien gesteigert werden. Als Adsorbermaterial ist Kieselgel mit einer Oberfläche von 750m<sup>2</sup>/g in ca. 1 cm dicke Behälter gefüllt<sup>7</sup> und im hinteren Teil des Photooxidationskanals eingesetzt worden. Die Anzahl an solchen Adsorbereinschüben wurde zwischen zwei und vier Einschüben variiert. Zum Vergleich wurden bei jedem Betriebszustand des Aggregats weiterhin auch Probenahmen ohne Einschübe durchgeführt.

#### **5.2.4 Meßprogramm 2, Zeitraum 29.02.00 – 31.05.00**

In dem dritten Meßprogramm ist das Photooxidationsaggregat C<sup>8</sup> eingesetzt worden. Mit diesem Versuchsaufbau wurden die photooxidativen Prozesse in Abhängigkeit von der Verweilzeit untersucht. Parallel hierzu ist die Wirkung der bereits beschriebenen Kieselgeleinschübe vor allem auf polare Substanzen untersucht worden.

Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Anhang beigefügt. Die Einzelsubstanzen wurden gemäß Tabelle 12 in Stoffgruppen zusammengefaßt.

---

<sup>7</sup> Vgl.: Kap. 3.3

<sup>8</sup> Vgl.: Kap. 3.3

**Tab. 12 Zusammenfassung der Versuche 3-12 an der RABA Bassum**

WVZ [s]	Anzahl Einschübe	-			2				4			
7	Versuch Nr. 3	nb		nuv	Versuchs Nr. 6	nb	vak	nuv				
	Stoffgruppe	µg/m³		µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³				
	BTEX	719		0	BTEX	679	127	435				
	PKW	178		0	PKW	655	41	20				
	ASKW	761		539	ASKW	204	2431	4550				
	HKW	29		0	HKW	4058	2852	2934				
	Terpene	2661		0	Terpene	1373	0	0				
	SKW	1814		4483	SKW	6345	13069	35564				
	Summe	6162		5022	Summe	13314	18519	43513				
	Versuch Nr. 4	nb		nuv								
	Stoffgruppe	µg/m³		µg/m³								
	BTEX	284		94								
	PKW	44		0								
	ASKW	215		861								
	HKW	67		52								
	Terpene	1124		0								
	SKW	2182		14384								
	Summe	3916		15390								
	Versuch Nr. 5	nb1	vak1	nuv2								
	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³								
	BTEX	528	210	201								
	PKW	115	42	0								
	ASKW	523	591	544								
	HKW	3541	1181	50								
	Terpene	803	31	0								
	SKW	7437	7440	11130								
	Summe	12946	9494	11926								
14	Versuch Nr. 7	nb1	vak1	nuv2	Versuch Nr. 8	nb1	vak1	nuv2	Versuch Nr. 10	nb1	vak1	nuv2
	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³
	BTEX	1454	1107	154	BTEX	135	381	172	BTEX	2431	1123	275
	PKW	345	169	48	PKW	0	57	19	PKW	389	142	0
	ASKW	414	9486	2400	ASKW	943	5501	1622	ASKW	71	2135	971
	HKW	3291	2063	5251	HKW	0	266	67	HKW	3046	2797	3728
	Terpene	2281	0	0	Terpene	1902	0	0	Terpene	2033	0	0
	SKW	2476	45670	26358	SKW	3212	18738	10798	SKW	677	15193	13824
	Summe	10262	58495	34211	Summe	6206	24954	12679	Summe	8646	21390	18798
					Versuch Nr. 9	nb1	vak1	nuv2				
					Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³				
					BTEX	440	51	72				
					PKW	86	28	0				
					ASKW	715	4289	727				
					HKW	1186	815	1146				
					Terpene	970	0	0				
					SKW	3263	21679	15188				
					Summe	6659	26862	17134				

26 / 32	Versuch Nr. 12	nb 1	vak 2	nuv 1					Versuch Nr. 11	nb 1	vak 2	nuv 1
	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³					Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³
	BTEX	198	43	0					BTEX	214	0	0
	PKW	259	0	93					PKW	122	0	0
	ASKW	347	2511	1520					ASKW	0	1269	1179
	HKW	2348	2239	1643					HKW	2976	5512	2624
	Terpene	493	0	0					Terpene	312	0	0
	SKW	4384	17877	11635					SKW	715	14466	6384
	Summe	8029	22669	14891					Summe	4338	21247	10187

*BTEX: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, (o,m,p) – Xylol*

*PKW: phenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe*

*ASKW: aromatische, sauerstoffhaltige Verbindungen*

*HKW: halogenierte Kohlenwasserstoffe*

*SKW: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe*

Die Zusammenfassung der Einzelanalysen in Stoffgruppen zeigt die wesentlichen Ergebnisse der Versuche 3-12 an der RABA Bassum. Zunächst zeigt sich, daß die Konzentrationen der quantifizierten Stoffe insgesamt im Zulauf des Aggregates zwischen 4000 und 13000 µg/m³ stark schwanken. Hierbei liefern die Terpene und die Stoffe der Gruppe SKW einen wesentlichen Anteil. Dies ist insofern bemerkenswert, als dem Aggregat bei diesen Versuchen die Reinabluft der MBA nach Biofilter zugeführt wurde und die in diesen Gruppen zusammengefaßten Substanzen gut biologisch abbaubar sind, so daß man sie nicht in der Reinabluft des Biofilters erwarten würde. Die nachgewiesenen Konzentrationen der halogenierten Verbindungen schwanken zwischen <20 und 4000 µg/m³. Für diese großen Unterschiede sind Einzelereignisse verantwortlich. Die hohen Werte kommen nicht zustande, weil alle in dieser Stoffgruppe zusammengefaßten Substanzen während der Probenahme stärker emittiert wurden, sondern in der Regel nur zwei dieser Stoffe: Trichlorfluormethan und Dichlormethan. Festzustellen war, daß es sich hierbei in der Regel um Emissionspeaks handelt, deren Ursachen im Rotteprozeß zu suchen sind. So kann z.B. die plötzliche, zeitlich kurze Emission von Trichlorfluormethan darauf zurückgeführt werden, daß eine Spraydose, die noch mit FCKWs als Treibmittel gefüllt ist infolge der hohen Rottetemperaturen platzt. Die übrigen Stoffe dieser Gruppe können, wie auch die Abfallanalysen gezeigt haben, infolge ihrer geringen Konzentrationen – meist < 20 µg/m³ - vernachlässigt werden. Auch die BTEX – Emissionen schwanken um Faktor zehn, zwischen 200 und 2000 µg/m³ Abluft.

Solche Konzentrationsschwankungen wurden auch nach der photooxidativen Behandlung der Abluft beobachtet. Eine Ausnahme stellen nur die Abluftkonzentrationen der Terpene am Meßpunkt „nuv“ dar. Bei jeder Messung zeigte sich bereits nach der UV - Lichtstrecke im Aggregat, also noch vor der Aktivkohle, daß die Konzentrationen aller Terpene unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Die Ergebnisse aus den ersten beiden Versuchen konnten hier also erneut bestätigt werden. Diese Beobachtung beweist aber nicht, daß die Stoffeigenschaften der Terpene für eine photooxidative Umsetzung in der hier angewendeten Form besonders gut geeignet sind. In diesem Zusammenhang muß eine Beobachtung angeführt werden, die, wie spätere Versuche

zeigten, unmittelbar mit den Terpenen zusammenhängt. In der Abluft des Photooxidationsaggregates kam es zur Partikelbildung. Diese Rauchbildung war schwer wahrzunehmen und ist erst aufgefallen, als der Abluftschlauch hinter dem Aggregat am Boden fixiert wurde. Vor dem dunkleren Hintergrund war die Partikelbildung nun als weiß/grauer Rauch deutlich zu sehen. Diese Beobachtung wird in den folgenden Kapiteln genauer diskutiert.

Die Konzentrationen der PKW und BTEX – Aromaten wurde infolge der Photooxidation allerdings deutlich reduziert. Diese Beobachtungen schließen sich damit lückenlos an die Ergebnisse des zweiten Versuchs an. Hervorzuheben hierbei ist, daß durch die Adsorption auf die Aktivkohle und die hier stattfindenden Reaktionen in der adsorbierten Phase, die BTEX und PKW – Aromaten besonders gut aus der Abluft zu entfernen waren. Besonders deutlich wird diese Beobachtung in Versuch 10. Die Konzentration der BTEX – Aromaten betrug  $2431 \mu\text{g}/\text{m}^3$  im Zulauf der Photooxidation. Am Meßpunkt vor der Aktivkohle war bereits die Hälfte hiervon abgereagert. In der Abluft des Aggregates schließlich konnten nur noch  $275 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nachgewiesen werden. Dies entsprach einer Reduktion der Konzentration der BTEX – Aromaten um einen Faktor zehn. Einzige Ausnahme bei dieser Feststellung sind die Ergebnisse aus Versuch 6. Verantwortlich für die hohe Konzentration an BTEX im Ausgang des Aggregates ist wiederum ein Einzelereignis. Die Benzolkonzentration betrug hier im Zulauf und vor der Aktivkohle ca.  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . An der Meßstelle hinter dem Aggregat wurde jedoch eine Konzentration von  $285 \mu\text{g}/\text{m}^3$  im Durchschnitt nachgewiesen. Welche Ursache für dieses Ereignis verantwortlich war, konnte zunächst nicht geklärt werden, zumal eine ähnlich hohe Benzolmenge in der Abluft nicht noch einmal gefunden wurde. Die Annahme, daß es sich hierbei um einen Meßfehler handelt, liegt daher nahe.

Der Reduktion dieser Verbindungen steht, wie schon in den Versuchen eins und zwei, die zum Teil drastische Zunahme der Konzentrationen von partialoxidierten Verbindungen gegenüber. Es liegt nahe, nun die Zunahme der Substanzen der Stoffgruppen ASKW und SKW der Konzentrationsabnahme der Substanzen der übrigen Stoffgruppen in Form einer Bilanz gegenüberzustellen. Dies war jedoch mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht möglich. Es wurden zwar die wichtigsten Stoffe in der Abluft aus MBA durch die Analysen berücksichtigt, dennoch stellen die erfaßten Stoffe nur einen Teil der Gesamtzusammensetzung der Abluft aus MBA dar.

Dennoch wird deutlich, daß die Zunahme vor allem der SKW, also von kleinen, stabilen oxidierten Verbindungen wie Aceton oder Essigsäure zu einer Homogenisierung der Abluft führt. Ferner kann davon ausgegangen werden, daß diese Stoffe, die allesamt gut von Biofiltern aus der Abluft entfernt werden können, bei einer Verfahrenskombination zu einer Verbesserung der Leistung eines Biofilters führen würden. Die Wirksamkeit der zusätzlich eingebauten polaren Adsorber in den Reaktionskanal, durch die eine weitere Oxidation der SKWs erreicht werden sollte, läßt sich infolge der großen Schwankungen im Zulauf des Aggregates bei diesen Versuchen nicht überprüfen. Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchungen lassen zu diesem Punkt jedoch genauere Aussagen zu.

### 5.2.5 Photooxidative Behandlung der MBA – Abluft vor Wäscher

In Tabelle 13 sind die Meßprogramme drei und vier zusammengefaßt, die eine Übersicht über die Versuche 13 – 19 geben. Für diese Versuche wurde am Standort „vor Wäscher“ ein Teilstrom der Rotteabluft aus dem Abluftpfad der RABA Bassum entnommen und durch die Photooxidationsaggregate C und D geleitet. Als Verfahrensparameter wurde der durch die Aggregate geleitete Volumenstrom variiert. Ferner wurde während der Versuche die Anzahl an Kieselgeleinschüben variiert.

**Tab. 13 Übersicht über die Versuche vor Wäscher**

Versuchs-Phase	Versuchsnr.	Aggregattyp	Behandelte Luftmenge [m³/h]	VWZ [s]	Einschübe mit Kieselgel
3	13	C	271	25	-
3	14	C	249	27	Vier
3	15	C	533	13	Vier
3	16	C	533	13	-
4	17	D	384	18	-
4	18	D	384	18	Vier
4	19	D	384	18	Vier

### 5.2.6 Meßprogramm 3 und 4, Zeitraum 06.06.00 – 29.09.00

Meßprogramm drei ist durch vier Versuche gekennzeichnet, bei denen das Photooxidationsaggregat C eingesetzt wurde. Die Verweilzeiten und die Anzahl der Kieselgeleinschübe sind, wie aus Tabelle 13 ersichtlich, hierbei variiert worden. Das vierte Meßprogramm umfaßte drei weitere Versuche an der RABA Bassum. Das Photooxidationsaggregat D, welches bei den Versuchen eingesetzt wurde, beinhaltet als maßgeblichen Unterschied zu dem Typ C<sup>9</sup> eine Abgasrückführung. Der Grund für diese Maßnahme, einen Teilstrom von ca. 50 m³/h vor der Aktivkohle im Aggregat mittels eines Stützventilators zu entnehmen und einen Meter vor dem Aggregat der Zuluft zur Photooxidation wieder zuzuführen, war die bereits beschriebene Partikelbildung im Aggregat. Ausgehend von der Annahme, daß die Prozeßluft an der Stelle vor der Aktivkohle im Reaktionskanal eine nennenswerte Konzentration an Oxidantien enthielt, sollten durch die Rückführung die unter UV – Bestrahlung partikelbildenden Abluftinhaltsstoffe bereits vor Eintritt in das Lichtfeld oxidiert werden. Hintergrund für diese Maßnahme waren Beobachtungen an anderer Stelle<sup>10</sup>. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisieren unter der Einwirkung von UV – Licht geeigneter Wellenlängen. Da Ozon aber vor allem mit ungesättigten Kohlenstoffen

<sup>9</sup> Vgl.: Kap. 3.3

<sup>10</sup> Vgl.: Kap. 5.8

reagiert, sollte durch die Voroxidation der Kohlenstoff/Kohlenstoff – Doppelbindungen eine Polymerisation verhindert werden. Diese Maßnahme der Voroxidation war bereits erfolgreich in Laboruntersuchungen getestet worden<sup>11</sup>. Durch die daraus resultierenden Oxidationen ohne Lichteinwirkung sollte die Partikelbildung im Aggregat verhindert werden.

Ferner war im Aggregat D ein weiteres Verfahren integriert. Im zweiten Teil des Kanals befanden sich Einschübe, die mit einem Photokatalysator beschichtet waren. Der Photokatalysator – Titandioxid – wurde mit UV – Licht geeigneter Wellenlängen bestrahlt. Die Photokatalyse kam zum Einsatz, da bekannt ist, daß durch sie Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxidiert werden kann [61,62]. Da dem Ammoniak eine zentrale Rolle bei der ungenügenden Reinigungsleistung von Biofiltern an MBA zukommt, ist in einer parallel laufenden Arbeit das Verfahren der Photokatalyse hier unter realen Bedingungen getestet worden [62]. In der vorliegenden Arbeit wird auf diese Technik nicht weiter eingegangen, da es sich zeigte, daß die photokatalytischen Prozesse keinen Einfluß auf die organischen Komponenten der Abluft hatten. Der Meßpunkt „nach UV“ liefert die Abluftzusammensetzung, nachdem die organischen Abluftinhaltsstoffe zuerst photooxidativ und dann photokatalytisch behandelt worden sind. In der folgenden Tabelle sind die Versuche 13-19 zusammengefaßt. Sie sind nach Verweilzeit und Anzahl der Kieselgeleinschübe geordnet.

**Tab. 14 Zusammenfassung der Versuche 13 – 16**

VWZ	Anzahl Einschübe	-				4		
25 / 27	Versuch 13	vw	vak	nuv	Versuch 14	vw	vak	nuv
	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³
	BTEX	164	68	64	BTEX	238	0	97
	PKW	100	0	0	PKW	228	0	0
	ASKW	300	3154	2158	ASKW	134	1269	1173
	HKW	0	927	2300	HKW	144	865	1540
	Terpene	732	0	0	Terpene	1022	0	0
	SKW	2538	12387	22044	SKW	5502	14466	25846
	Summe	3846	16542	26570	Summe	7266	21247	28656
13	Versuch 15	vw		nuv	Versuch 16	vw		nuv
	Stoffgruppe	µg/m³		µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³		µg/m³
	BTEX	172		86	BTEX	209		65
	PKW	60		27	PKW	38		0
	ASKW	536		1569	ASKW	227		717
	HKW	1623		1526	HKW	3352		5726
	Terpene	719		0	Terpene	387		0
	SKW	2337		33744	SKW	2214		28182
	Summe	5446		36969	Summe	6425		34690

<sup>11</sup> Vgl.: Kap. 5.8



Mit den Ergebnissen aus diesen vier Versuchen wurden die bisher erhaltenen Daten zur Wirkung der Photooxidation auf die organischen Abluftinhaltsstoffe abermals bestätigt. Terpene und phenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe konnten gut aus der Abluft entfernt werden. Auch die Konzentrationen der Stoffgruppe BTEX wurden durch die Photooxidation deutlich reduziert. Demgegenüber war abermals eine starke Zunahme der partialoxidierten, polaren sauerstoffhaltigen Verbindungen festzustellen. Ferner konnte mit diesen Versuchen gezeigt werden, daß durch die Kieselgeleinschübe zwar der Austritt von partialoxidierten Verbindungen nicht verhindert, aber doch reduziert werden konnte. So konnte bei den Versuchen mit vier eingesetzten Kieselgeleinschüben die Emission der sauerstoffhaltigen Verbindungen (ASKW + SKW) um ca. 3 mg/m<sup>3</sup> (20%) verringert werden, verglichen mit den Resultaten der Versuche ohne Kieselgel. Auch der Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Umsatz geht aus diesen Ergebnissen hervor: während die Summe der Konzentrationen aller hier quantifizierten Stoffe in der Abluft des Aggregates bei 13 s Verweilzeit etwa 37 mg/m<sup>3</sup> betrug, war sie bei 27 s Verweilzeit um gut 30% geringer. Die erhöhten Konzentrationswerte der Stoffgruppe HKW am Meßpunkt „nuv“ sind wiederum nur auf Trichlorfluormethan und Dichlormethan zurückzuführen. Eine Entstehung infolge photooxidativer Prozesse kann zumindest bezüglich des FCKW ausgeschlossen werden. Insofern handelt es sich bei den Analysenergebnissen abermals um einen Emissionspeak, dessen Ursache im Rotteprozeß zu suchen ist. Da die Probenahmen zeitlich hintereinander erfolgten, wurde einmal der Scheitelpunkt und einmal die Flanke dieser Emission beprobt, so daß es zu diesen Meßwerten kam. Da in den Analysen nahezu alle MBA relevanten HKW berücksichtigt wurden und keine nennenswerten Konzentrationen von anderen HKW, als der genannten, nachgewiesen werden konnten, kann es sich bei Dichlormethan um kein Produkt der Photooxidation handeln. Die Ursache für die erhöhten Werte der Dichlormethankonzentrationen ist somit auch im Rotteprozeß zu suchen.

**Tab. 15 Zusammenfassung der Versuche 17-19**

VWZ	Anzahl Einschübe	- Abgasrückführung				4 Abgasrückführung				4		
18	Versuch 17	vw	vak	nuv	Versuch 18	vw	vak	Nuv	Versuch 19	vw	vak	nuv
	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³	Stoffgruppe	µg/m³	µg/m³	µg/m³
	BTEX	303	0	43	BTEX	630	11	0	BTEX	231	47	0
	PKW	98	0	0	PKW	460	0	0	PKW	161	0	0
	ASKW	435	1269	778	ASKW	65	1266	1275	ASKW	235	1914	755
	HKW	1389	5512	597	HKW	565	838	719	HKW	323	912	1336
	Terpene	1065	0	0	Terpene	1421	0	0	Terpene	1495	0	0
	SKW	35715	14466	16948	SKW	10670	3214	2589	SKW	994	16363	27385
	Summe	39004	21247	18365	Summe	13810	5328	4582	Summe	3437	19235	29476

BTEX: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, (o,m,p) – Xylol

PKW: phenylsubstituierte Kohlenwasserstoffe

ASKW: aromatische, sauerstoffhaltige Verbindungen

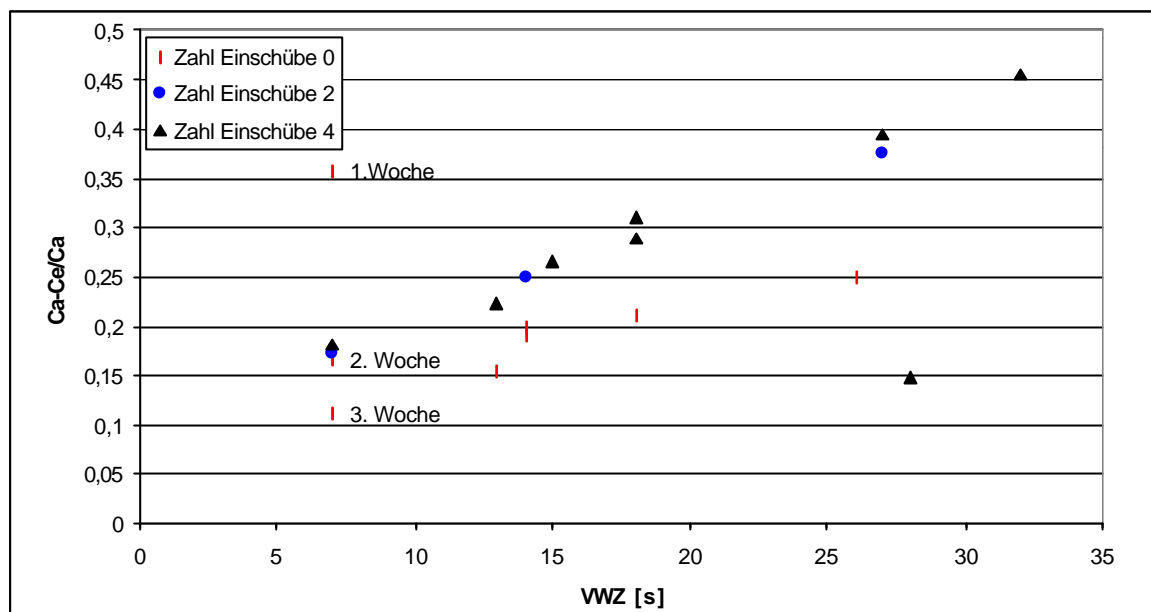
HKW: halogenierte Kohlenwasserstoffe

SKW: sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe

Bei den Versuchen 17-19 kam das Photooxidationsaggregat D zum Einsatz. Die Meßergebnisse aus diesen Versuchen sind bemerkenswert, insofern die partialoxidierten Verbindungen bereits während der Photooxidation um 50 % ohne Einschübe und um 70 % mit Kieselgeleinschüben reduziert werden konnten. Und das, trotz gleichbleibend guter Umsätze bei den Terpenen und den Substanzen der Stoffgruppen BTEX- und PKW. Es liegt nahe, dies als Erfolg der Abgasrückführung zu deuten, mit der vor allem die oben beschriebene Partikelbildung verhindert werden sollte. Letzteres konnte auch erreicht werden. Während des Betriebes der Abgasrückführung fand keine Partikelbildung mehr statt. Zum Vergleich ist bei Versuch 19 die Rückführung abgeschaltet worden. Tatsächlich bewirkte diese Maßnahme, daß die Analysenergebnisse denen aus den anderen Versuchen in Bezug auf die Konzentrationsverteilung der einzelnen Stoffgruppen wieder gleichen. Daraus läßt sich folgern, daß vor der Aktivkohle die Konzentrationen der Oxidantien noch sehr hoch waren. Infolge der Abgasrückführung konnte durch sie der Abbau organischer Substanzen beschleunigt werden, während sie ohne Rückführung nahezu wirkungslos an der Aktivkohle abreagieren. Das Aggregat kann, wie Untersuchungen im Technikum zeigen, als Strömungsrohr aufgefaßt werden. Daher ist diese Beobachtung nachvollziehbar, da durch die Zuführung von hochreaktiven Verbindungen am Reaktor Anfang der größte Einfluß auf den Umsatz zu erzielen ist.

### **5.3 Auswirkung der Photooxidation auf den TOC der Abluft**

Während der Meßprogramme fanden neben den Probenahmen auf Tenax Messungen des TOC im Zulauf und in der Abluft des Photooxidationsaggregates statt. Zudem wurden Abluftproben genommen und im Labor die  $\text{CH}_4$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration der Abluft bestimmt. In Abb. 14 sind die TOC – Konzentrationen der Abluft als Umsatz gegen die Verweilzeit im Photooxidationsaggregat aufgetragen. Hierbei wurde zudem die Anzahl der Kieselgeleinschübe berücksichtigt.



**Abb. 14** Abhängigkeit des TOC – Umsatzes von der Verweilzeit und der Anzahl der Kieselgeleinschübe

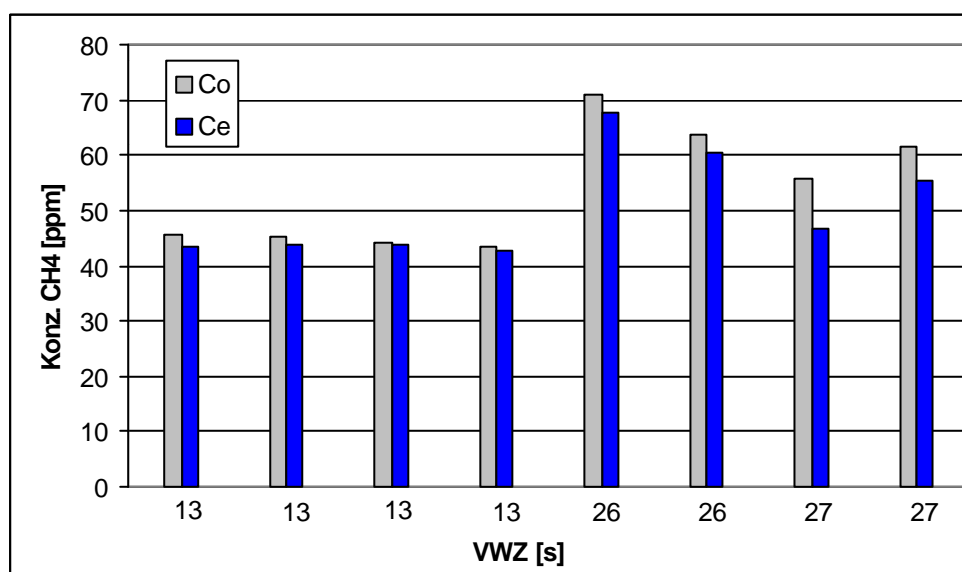
Anhand der gewählten Auftragung erkennt man die Wirkung der Kieselgeleinschübe auf den Umsatz sofort. Die Meßwerte aus den Versuchen ohne Einschübe stiegen ab der dritten Betriebswoche linear mit der Verweilzeit an. Der ohne Einschübe erzielte Umsatz lag aber deutlich unterhalb desjenigen, mit Einschüben erzielten. Ab der dritten Betriebswoche des Aggregates war die Adsorptionskapazität der Aktivkohle erschöpft, wie aus den Messungen hervorging. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß ab der dritten Woche der Umsatz infolge photooxidativer Prozesse gemessen wurde und nicht die Adsorption von Abluftinhaltsstoffen auf Aktivkohle. Die Aktivkohle wurde während des weiteren Betriebs des Aggregates nicht ausgetauscht. Die unter Verwendung von Kieselgeleinschüben erzielten Umsätze stiegen ebenfalls mit der Verweilzeit, wobei kein Unterschied zu erkennen war, ob zwei oder vier Kieselgeleinschübe in das Aggregat eingebaut waren. Um diese Beobachtung erklären zu können, ist es notwendig die Ausführungen in Kapitel 4.3.3 zur Kinetik der Photooxidation in diesen Kontext zu stellen. Es wurde davon ausgegangen, daß die Reaktionen der Photooxidantien mit organischen Molekülen als Reaktionen pseudoerster Ordnung behandelt werden können. Dieser Annahme liegt die Beobachtung zugrunde, daß die Konzentration an Photooxidantien über die Länge des Reaktors insgesamt konstant ist. In diesem stationären Zustand ergibt sich die Konzentration an Oxidantien aus ihrer Bildung und ihrem Verbrauch z.B. durch eine Reaktion mit einem organischen Molekül.

Der Einbau der Kieselgeleinschübe hatte den Zweck, daß durch eine lokale Erhöhung der Konzentration von organischen Verbindungen eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Dies konnte in den Messungen in geringem Umfang auch beobachtet werden. Das allerdings die Verdopplung der Einschübe von zwei auf vier keinen weiteren Einfluß auf den Umsatz hatte, legt nahe, daß die Konzentration an Oxidantien für eine weitere Umsatzsteigerung nicht ausreicht. Denn durch die Konzentrationserhöhung der organischen Reaktionspartner steigt der Verbrauch an

Oxidantien an, während ihre Bildungsgeschwindigkeit jedoch konstant bleibt. Die Folge ist eine niedrigere stationäre Konzentration an Oxidantien.

Aus den Beobachtungen folgt, daß die Verwendung von zusätzlichen Einschüben im besonderen Maße entweder eine Erhöhung der Konzentrationen an Oxidantien notwendig macht, also den Einsatz von zusätzlichen UV – Strahlern erfordert, oder das System diskontinuierlich betrieben wird, so daß eine Regeneration der Oberfläche der Adsorber gewährleistet wird. Die durch Verwendung von zusätzlichem, polaren Adsorbtionsmaterial erzielte Umsatzsteigerung, kann auch als scheinbare Verweilzeitverlängerung interpretiert werden. Diese Verweilzeitverlängerung der organischen Komponenten im Reaktionskanal betrug ca. 65 %. Bei einer Verweilzeit von 28 s wurde an einem Meßtag ein Umsatz von nur 15 % mit vier Kieselgeleinschüben erreicht. Der Grund hierfür ist nicht sicher zu belegen, es liegt jedoch nahe anzunehmen, daß während dieser Messung der Methananteil in der Abluft der Rotte besonders hoch war.

Die Methangehalte der Abluftproben lassen sich nicht direkt auf die in Abb. 14 dargestellten Daten übertragen, da ihnen eine andere Analysentechnik zugrunde liegt. Die  $\text{CH}_4$  – Konzentrationen sind direkt aus der Abluft mittels eines GC/WLD bestimmt worden. Die hierdurch erzielten Ergebnisse zeigen einen nur geringen Methanabbau infolge der Photooxidation, wie die folgende Abbildung zeigt.

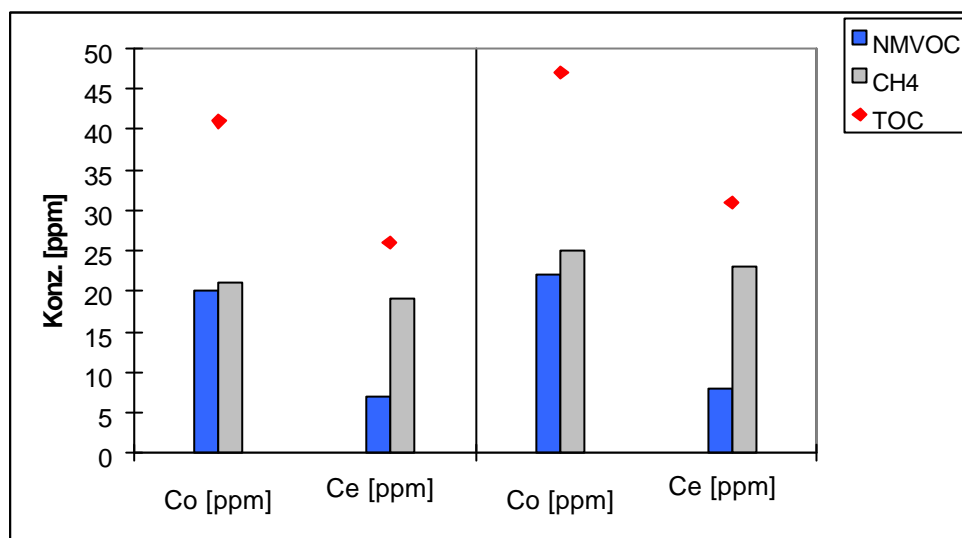


**Abb. 15** Auswirkung der Photooxidation auf den Methananteil der Abluft

Es wird deutlich, daß Methan auch mit dem Aggregat C und D nicht oder kaum abgebaut werden konnte. Dies ist nicht überraschend, da Methan chemisch sehr stabil ist. Das Oxidationspotential der Hydroxylradikale, vor allem aber der  $\text{O}(^1\text{D})$  – Spezies ist zwar ausreichend, um die C-H Bindung im Methan zu spalten, da aber keine Möglichkeit gefunden wurde, Methan auf einem Adsorber anzureichern und damit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, konnte auch kein höherer Umsatz erreicht

werden. Die Tatsache jedoch, daß überhaupt ein Abbau von Methan beobachtet wurde, belegt die Anwesenheit der oben genannten reaktiven Oxidantien.

Die folgende Graphik zeigt die Ergebnisse einer Messung, die mit einem FID mit sogenannter Konvertertechnik durchgeführt wurden. Bei diesem FID wird der Methangehalt der Abluft automatisch vom gemessenen TOC abgezogen, so daß der NMVOC direkt abgelesen werden kann. Dieses Gerät stand nur für kurze Zeit und zum Ende der Arbeit zur Verfügung. Es konnten daher nur orientierende Messungen durchgeführt werden, die allerdings die bisher beschriebene Sachlage bestätigen.



**Abb. 16 Vergleich des TOC, NMVOC und der Methankonzentration während der Photooxidation**

Der TOC der Abluft aus der Rotte lag während der Messungen<sup>12</sup> bei 42, bzw. 47 ppm. Nach der photooxidativen Behandlung der Abluft lag der TOC noch bei 26, bzw. 31 ppm. Das bedeutet einen Umsatz von 38%, bzw. 34%. Die Verweilzeit lag bei ca. 30 s und es waren vier Kieselgeleinschübe eingebaut. Trennt man den TOC in den Methan- und den Nichtmethananteil, zeigt sich, daß für den geringeren TOC – Wert nach der Photooxidation fast ausschließlich der geringere NMVOC – Wert verantwortlich ist. Der für den NMVOC gefundene Umsatz lag bei 67% und 63%, während der Methananteil der Abluft, wie bereits gezeigt, kaum reduziert wurde.

Daß dennoch eine Reduktion der Methankonzentration infolge der Photooxidation nachgewiesen werden konnte, beweist die Annahme, daß im Aggregat, neben Ozon, weitere Oxidantien gebildet werden, deren Oxidationspotential, im Gegensatz zum Ozon, ausreicht, um Methan anzugreifen und zu oxidieren. Dies gelingt nur mit O(<sup>1</sup>D) und OH – Radikalen. Da die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Methan mit O(<sup>1</sup>D) wesentlich größer ist als die für die Reaktion von Methan mit OH – Radikalen, kann davon ausgegangen werden, daß die nachgewiesene Abnahme von Methan in der Abluft ausschließlich auf die Reaktion mit der O(<sup>1</sup>D) – Spezies zurückzuführen ist. Aus

<sup>12</sup> Die Meßwerte sind auf das Kalibriergas Propan bezogen. Für Methan bedeuten dies, daß die gemessene Konzentration mit dem Responsefaktor von Methan (2,7) multipliziert werden muß. Da für das Vielstoffgemisch NMVOC kein Responsefaktor bekannt ist, wird in Abb. 16 auf diese Umrechnung verzichtet, um die Werte nicht zu verzerren.

dieser Beobachtung ergibt sich zugleich eine Möglichkeit, mit dem photooxidativen Verfahren auch Methan aus Abluftströmen zu entfernen. Geschwindigkeitsbestimmend für die Oxidation von Methan ist der erste Angriff auf das Molekül. Da dies vor allem mit  $O(^1D)$  – Radikalen gelingt, muß in einem solchen Aggregat die Konzentration dieser reaktiven Spezies am Beginn des Reaktionskanals sehr hoch sein. Dies kann dadurch erreicht werden, daß in einem zweiten Aggregat hohe Konzentrationen an Ozon erzeugt werden. Ozon ist hinreichend stabil, um z.B. durch eine Rohrleitung zum Anfang des Hauptreaktionskanals transportiert zu werden, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird. Durch UV – Licht der Wellenlängen um 254nm zerfällt Ozon in Sauerstoff und  $O(^1D)$  – Radikale. Diese Zerfallsreaktion muß in Hinblick auf die Oxidation von Methan dazu führen, daß bereits am Reaktoranfang  $O(^1D)$  in hohen Konzentrationen zur Verfügung steht. Um dies zu erreichen wäre es notwendig, eine sehr hohe Intensität von UV – Licht geeigneter Wellenlänge am Reaktoranfang sicherzustellen. Dies könnte z.B. durch den Einsatz von Hg – Hochdruckstrahlern, deren besondere Eigenschaften genau diese Anforderung erfüllen, erreicht werden.

#### **5.4 Bewertung der Auswirkung der Photooxidation auf Keimemissionen**

Neben den Untersuchungen zur Emission von organischen Schadstoffen aus MBA, wurde stets auch darüber diskutiert, ob eine weitere Gefährdung der Umwelt durch eine mögliche Emission luftgetragener Keime aus der Rotte und dem Biofilter besteht [63,64,65]. Da bekannt ist, daß durch Bestrahlung mit UV – Licht eine Entkeimung zu erreichen ist [66], wurde während des Meßprogramms vier die Auswirkung der Photooxidation auf die Keimemission gemessen und bewertet. Der Bericht hierzu liegt im Institut für Technische Chemie vor [67]. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierauf nicht weiter eingegangen.

#### **5.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aus den Versuchen an der RABA Bassum**

Die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche hatten das Ziel, das Verfahren der photooxidativen Abluftreinigung unter realen Bedingungen eines Abgases aus MBA zu prüfen. Hintergrund für diese Untersuchungen war die Tatsache, daß Biofilter, die bei der Abluftreinigung an MBA Stand der Technik sind, z.T. eine ungenügende Abluftreinigungsleistung aufweisen und die kommenden gesetzlichen Auflagen für MBA nicht erfüllen. Als Ursache hierfür gelten z.B. die Inhomogenität der Abluftzusammensetzung und die hohen Konzentrationen an biologisch schwer abbaubaren Verbindungen in der Abluft. Das hier untersuchte Verfahren sollte deshalb als Vorstufe zum Biofilter eingesetzt werden, um die Abluft so vorzubehandeln, daß die Eigenschaften der dann dem Biofilter zugeführten Abluft derart sind, daß sie eine problemlose biologische Reinigung erlauben. Die in den Untersuchungen erzielten Ergebnisse wurden jeweils zur Optimierung des Verfahrens herangezogen, so daß insgesamt vier verschiedene Aggregattypen zum Einsatz kamen. Die Aggregate sind an zwei Standorten an der MBA Bassum betrieben worden. Hierzu wurde aus dem

bestehenden Abluftpfad der MBA jeweils ein Teilstrom hinter dem Biofilter und vor dem Luftwäscher entnommen und durch das Aggregat geleitet. Um die Wirkung der Photooxidation und damit die Leistung zu bewerten, wurden verschiedene Analysetechniken genutzt: Messung des TOC mittels FID – Meßtechnik, Quantifizierung von Einzelstoffen mittels TCT – GC/MS Technik, Bestimmung des Methangehaltes der Abluft mittels GC/WLD Technik und FID – Konvertertechnik.

Anhand der Einzelstoffanalysen konnte bereits in den ersten Versuchen nachgewiesen werden, daß biologisch schwer abbaubare Stoffe durch Partialoxidation aus der Abluft entfernt wurden, wobei die Eigenschaften der Produkte dieser Partialoxidationen es erwarten lassen, daß sie durch den Biofilter allesamt gut aus der Abluft zu entfernen sind. So gelang es stets, die Konzentration der BTEX – Aromaten und der Trimethylbenzole deutlich zu senken. Die Konzentrationen beider Stoffgruppen konnten in der Regel in der Abluft des Aggregates nicht mehr nachgewiesen werden. Demgegenüber nahmen die Konzentrationen der wasserlöslichen Stoffe, wie z.B. Aceton, Ethanol, Essigsäure, u.a. deutlich zu. Diese Ergebnisse haben dazu geführt, den Versuch zu unternehmen, geeignete Betriebsbedingungen zu finden, um die Photooxidation auch als eigenständige Abluftreinigung an MBA zu betreiben wäre. Hierzu wurden in den Reaktionskanal zusätzliche Adsorberplatten eingebaut. Diese Behälter waren mit Kieselgel gefüllt und hatten den Sinn, die stark polaren Produkte der unvollständig ablaufenden Verbrennung im Aggregat zu adsorbieren. Auf diese Weise wurde für diese Substanzen eine Verweilzeitverlängerung erreicht, während gleichzeitig ihre Konzentration lokal erhöht worden ist. In der Auswertung der GC/MS – Analysen konnte jedoch kein signifikanter Unterschied in den Konzentrationen der kleinen, polaren Stoffe mit oder ohne die zusätzlichen Einschübe festgestellt werden. Allerdings zeigte es sich, daß durch die Kieselgeleinschübe durchaus eine weitere Emissionsminderung zu erreichen war. So konnte in den Versuchen mit Kieselgeleinschüben eine Umsatzsteigerung von ca. 65 %, bezogen auf die Versuche ohne zusätzliche Einschübe, anhand der TOC – Messungen nachgewiesen werden.

Durchgeführte Methanmessungen zeigten, daß die Photooxidation nur einen geringen Einfluß auf die Emission von Methan hat. Die Minderung der Methankonzentration der Abluft betrug zwischen 6% und 11%, bezogen auf die Konzentration im Zulauf. Diese Beobachtung belegt die Anwesenheit von weiteren Oxidantien neben Ozon im photooxidativen Prozeß.

Die Beobachtung, daß infolge der photooxidativen Prozesse eine Partikelbildung im Reaktionskanal stattfand, die hinter dem Aggregat als Rauch wahrnehmbar war, führte zu der Maßnahme, eine Abgasrückführung am Aggregat vorzusehen. Aus Versuchen an anderer Stelle war bekannt, daß eine Voroxidation von Molekülen, die aufgrund ihrer chemischen Struktur unter der Einwirkung von UV - Licht polymerisieren können, dieses Problem beheben kann. Tatsächlich konnte nach Inbetriebnahme der Abgasrückführung keine Partikelbildung mehr festgestellt werden. Anhand der Ergebnisse aus den GC/MS – Analysen, die unter diesen Betriebsbedingungen beladen wurden, konnte darüber hinaus eine weitere Beobachtung gemacht werden: Es gelang mit diesem Aggregat nun erstmals, die Konzentration der nachgewiesenen polaren Stoffe deutlich zu senken, bei gleichzeitiger Abnahme der Konzentration der Aromaten und Terpene.

## 5.6 Ergebnisse der Versuche im Technikum

### 5.6.1 Reaktionstechnische Charakterisierung des Photooxidationsaggregates im halbtechnischen Maßstab als ideales Strömungsrohr

In den folgenden Versuchen wurde zur reaktionstechnischen Charakterisierung des Aggregates das Verweilzeitverhalten aufgenommen. Am Eingang des Reaktors wurde die Konzentration eines Spurenstoffes (z.B. Styrol) sprunghaft zur Zeit  $t=0$  geändert. Das Antwortsignal des Systems wird am Reaktorausgang mit dem FID gemessen. Die augenblickliche Spurenstoffkonzentration  $c(t)$  wird auf die konstante Eingangskonzentration  $c_0$  bezogen. Die somit dimensionslose Antwortkurve wird als F - Kurve bezeichnet und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Sie ist die Summenkurve der Verweilzeitverteilung.

Die Verweilzeitverteilung realer Systeme wird im Zellenmodell durch die gedachte Aufteilung des Gesamtvolumens in  $N$  gleiche vollständig durchmischte Zellen angenähert. Daher wird die Verweilzeitverteilung durch folgende Gleichung beschrieben.

$$E = \frac{N(Nq)^{N-1}}{(N-1)!} \exp(-Nq) \quad (5-1)$$

mit  $\theta=t/\tau$

Die Verweilzeit - Summenkurve läßt sich daraus durch Integration zu

$$F(t) = 1 - \exp(-Nq) \left[ 1 + Nq + \frac{(Nq)^2}{2!} + \dots + \frac{(Nq)^{N-1}}{(N-1)!} \right] \quad (5-2)$$

berechnen [68].

$N$  gibt die Anzahl der Kessel wieder. Liegt sie über 15, so kann man als Näherung ein ideales Strömungsrohr annehmen. Nach dieser Gleichung wurden die Kurven durch Variation der Kesselzahl so angepaßt, daß sie möglichst gut mit den Meßwerten übereinstimmen. Aus den Messungen ergab sich eine Kesselzahl von  $N = 20$ . Daraus folgt, daß der Reaktor als ideales Strömungsrohr behandelt werden kann.



### 5.6.2 Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Strömungsgeschwindigkeit und der Anzahl der verwendeten UV – Strahler

Im halbtechnischen Versuchstand wurde die Abhängigkeit der Konzentration an Oxidantien von der Anzahl der eingeschalteten UV – Strahler untersucht. Da die Konzentrationen der hochreaktiven  $O(^1D)$  und OH – Spezies nicht direkt gemessen werden konnte, können nur Aussagen zur Ozonkonzentration bei gegebenen Betriebsparametern getroffen werden. Da Ozon aber aus  $O(^1D)$  – Spezies in einer Reaktion mit Luftsauerstoff gebildet wird, müssen sich beide Konzentrationen proportional zueinander verhalten. Die Anwesenheit und Verfügbarkeit der  $O(^1D)$  – Radikale ist ferner durch den gemessenen Abbau von Methan in den Versuchen belegt.

In der folgenden Abbildungen ist die gemessene Ozonkonzentration in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor und der verwendeten UV – Strahleranzahl dargestellt.

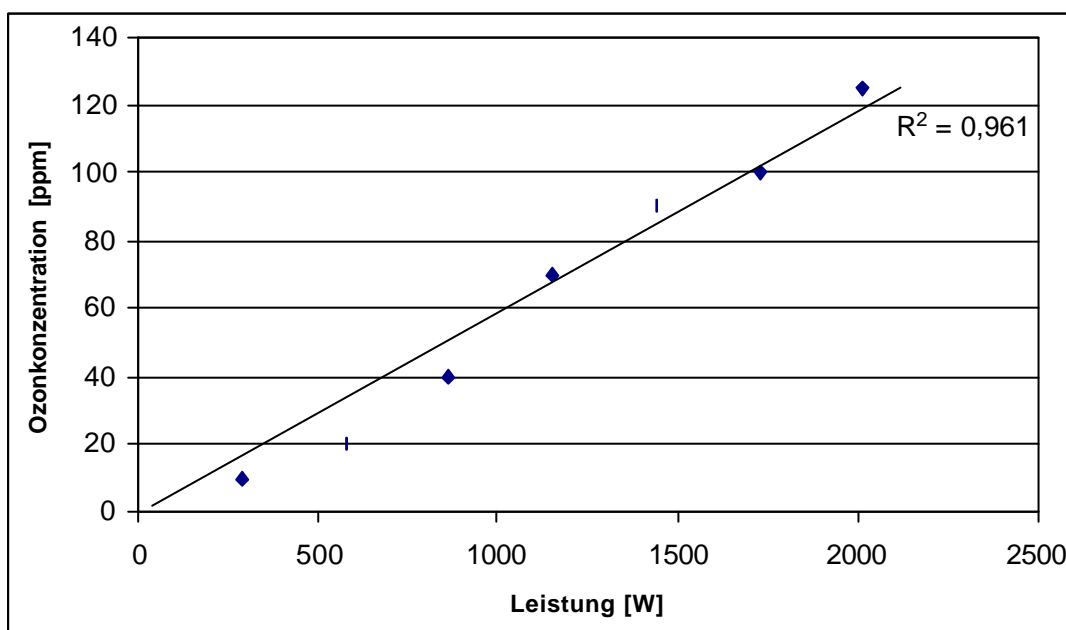
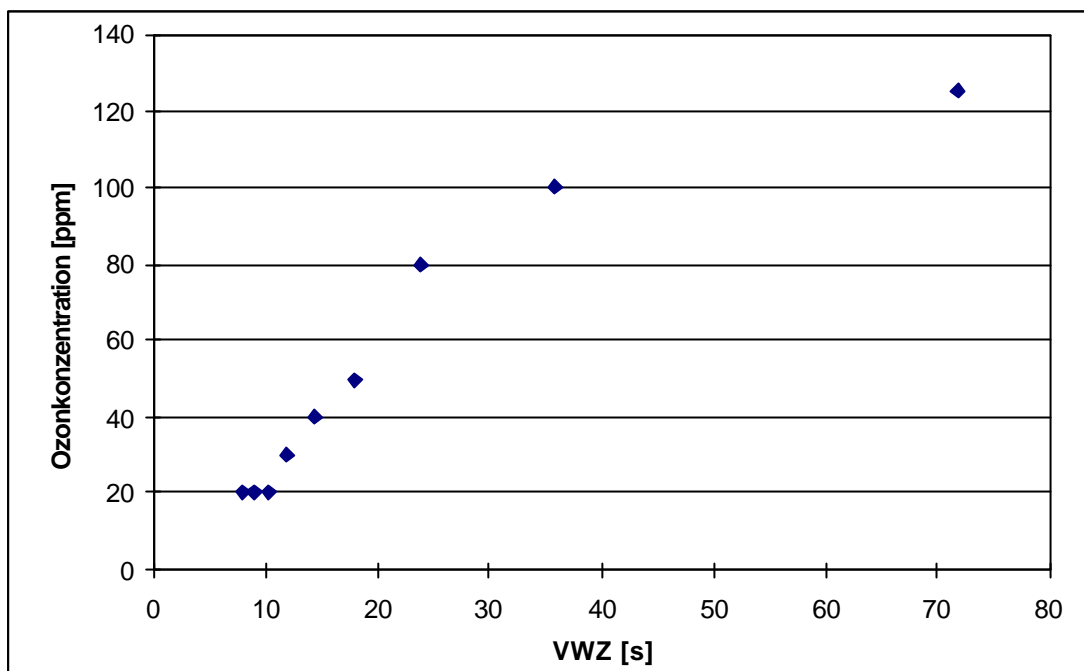


Abb. 17 Abhängigkeit der Ozonkonzentration an der Meßstelle „vak“ von der Strahlerleistung (VWZ = 72 s)



**Abb. 18** Abhängigkeit der Ozonkonzentration an der Meßstelle „vak“ von der Verweilzeit

Aus Abb. 18 geht deutlich hervor, daß die Konzentration an verfügbaren Oxidantien linear mit der Leistung ansteigt. Der maximale Ozonwert, der in der halbtechnischen Versuchsanlage an der Meßstelle „vak“ erreicht werden konnte, betrug 125 ppm  $O_3$  bei 72 s Verweilzeit. Das entsprach im Kanal etwa einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,07 m/s.

Daß die Auftragung der Ozonkonzentration gegen die Verweilzeit zunehmend flacher wird, erklärt sich durch den Umstand, daß bei Wellenlängen  $<242$  nm gebildetes Ozon durch Absorption von Licht der Wellenlänge 254 nm (Hauptemissionslinie der Hg – Niederdruckstrahler) wieder zu Sauerstoff und  $O(^1D)$  zerfällt. Mit zunehmender Ozonkonzentration steigt also die Geschwindigkeit dieser an.

### 5.6.3 Die Totaloxidation der organischen Abluftinhaltsstoffe

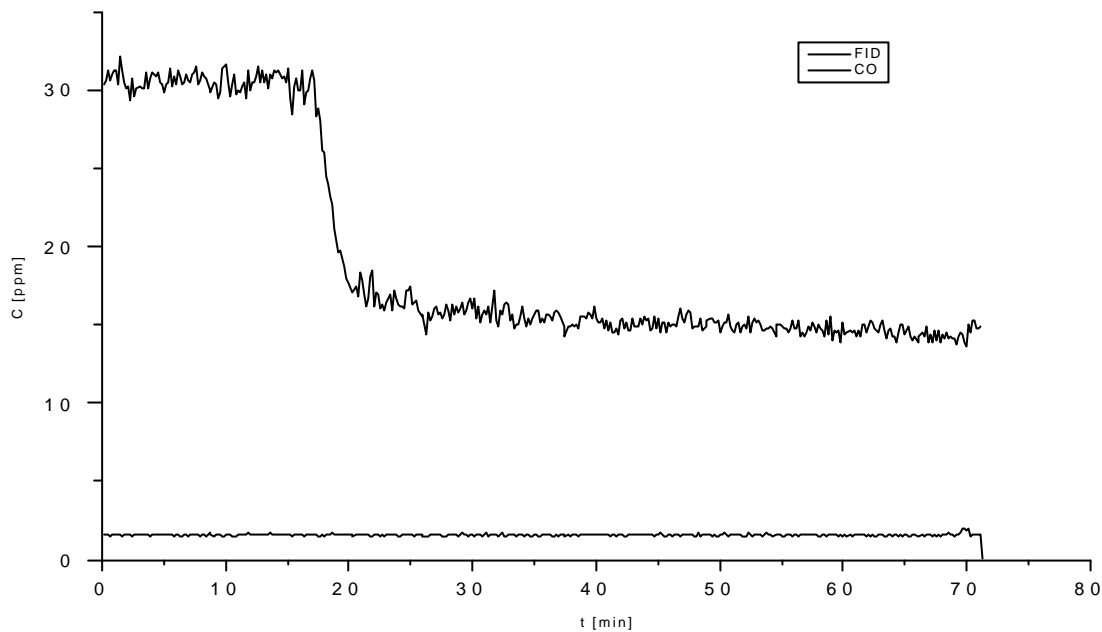
Während der Versuche an der RABA Bassum konnten zwei entscheidende Beobachtungen gemacht werden: erstens ist durch FID – Messungen im Roh- und im Reingas des Aggregates eine Minderung des TOC in der Abluft festgestellt worden, zweitens konnte anhand von GC/MS – Analysen gezeigt werden, daß eine deutliche Erhöhung der Konzentrationen von niedermolekularen, partialoxidierten Verbindungen infolge der photooxidativen Prozesse im Reingas der Aggregate stattfand. Der Durchbruch dieser Verbindungen (Aceton, Ethanol, Acetaldehyd, etc.) konnte durch keine der oben beschriebenen Maßnahmen verhindert werden. Das eingangs beschriebene Ziel, die biologischen Verfügbarkeit der Abluftinhaltsstoffe in der Abluft aus MBA zu erhöhen, war damit realisiert. Allerdings konnte mit keinem Aggregat erreicht werden, daß die Photooxidation als eigenständige Abluftreinigung eingesetzt werden könnte. In den folgenden Versuchen ist daher die Wirkung der Photooxidation auf ausgewählte Verbindungen untersucht worden, die als Leitsubstanzen für die gebildeten

Stoffgruppen definiert worden sind. Bei diesen Versuchen stand zunächst die Frage im Vordergrund, wie groß das Verhältnis der Partialoxidation zur Totaloxidation von organischen Substanzen bei gegebenen Verfahrensparametern ist. Hierzu ist in der Abluft des Photooxidationsaggregates die Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidkonzentration gemessen worden. Ferner fanden parallel hierzu in der Abluft FID – Messungen statt. Zum Nachweis der partialoxidierten Zwischenstufen der photooxidativen Verbrennung, wurden wiederum Tenaxröhrchen beladen und mittels Thermodesorption – GC/MS analysiert.

Das Ergebnis der  $\text{CO}_2/\text{CO}$  – Messungen war äußerst aufschlußreich: es konnte in keinem Versuch am Meßpunkt „vak“ eine signifikante Erhöhung der  $\text{CO}_2/\text{CO}$  – Konzentrationen nachgewiesen werden. Diese Tatsache läßt nur den Schluß zu, daß im Aggregat eine Totaloxidation der jeweiligen organischen Verbindung in der Gasphase nicht erreicht wurde. Die in den folgenden Kapiteln gezeigte Abnahme der FID – Werte bei gegebener Verweilzeit oder UV – Strahleranzahl ist demnach nicht das Ergebnis einer Mineralisierung der organischen Schadstoffe, sondern muß andere Ursachen haben.

#### **5.6.4 Photooxidative Behandlung von Toluol**

Toluol wurde als Leitsubstanz aus der Stoffgruppe der BTEX – Aromaten gewählt. In den Versuchen zeigte sich, daß es kein Problem darstellte, diese Substanzen aus der Abluft der Rotte zu entfernen. In der Regel gelang ein vollständiger Abbau bereits in der Gasphase, so daß die Konzentrationen der BTEX – Aromaten am Meßpunkt „vak“ nahe der Nachweisgrenze lagen. In den folgenden Untersuchungen wurden ca.30 ppm Toluol (bezeichnet mit  $C_o$  klein) und ca. 90 ppm Toluol (bezeichnet mit  $C_o$  groß) als Anfangskonzentrationen in das System gegeben, wobei die Verweilzeit im Aggregat zum einen durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit und zum anderen durch Abschalten von POX – Einheiten variiert wurde. Beispielhaft ist in Abbildung 19 der zeitliche Verlauf der FID – Werte während eines Versuchs dargestellt, die mit einer Anfangskonzentration von 31ppm Toluol und einer Verweilzeit von 18 s erhalten wurden.



**Abb. 19** Zeitlicher Verlauf der FID – Werte bei der photooxidativen Behandlung von Toluol;  
 $C_0=31$  ppm,  $VWZ=18s$

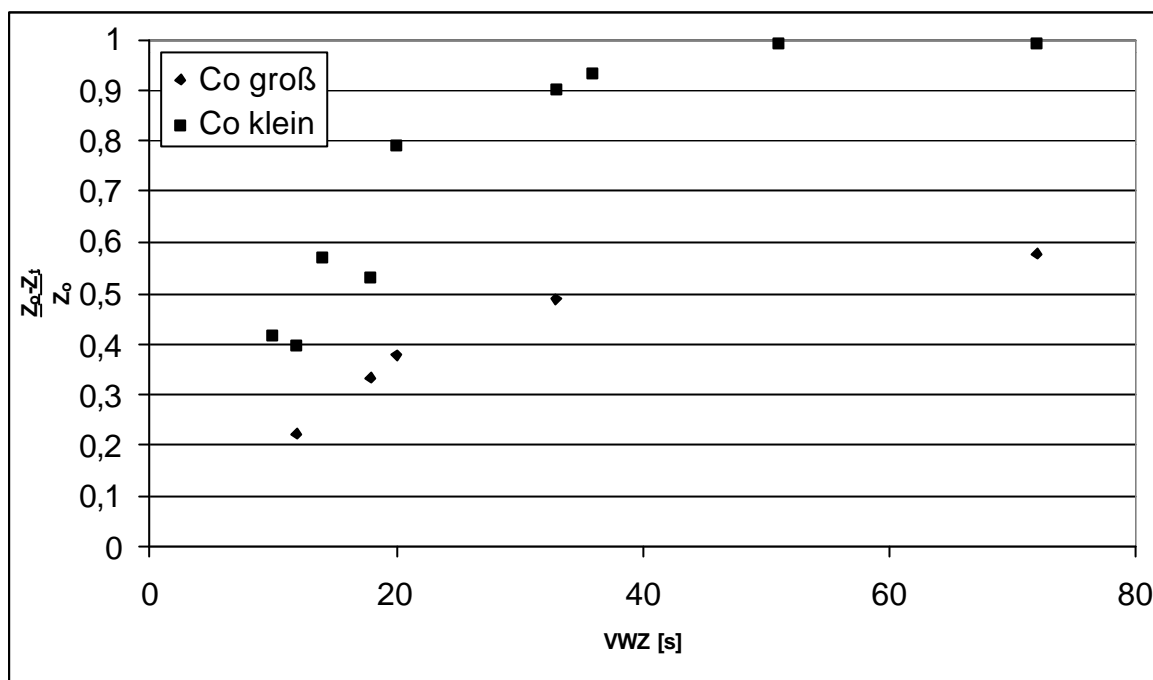
Zu Beginn des Versuchs wurde 20 Minuten die Anfangskonzentration von Toluol im Zulauf verfolgt. Danach wurden die UV – Strahler angeschaltet (2016 W). Die FID – Werte sinken daraufhin unmittelbar auf einen konstanten Wert ab, der gemittelt über den Zeitraum der Messung 17 ppm betrug. Insgesamt wurde der stationäre Zustand dieses Prozesses 50 Minuten verfolgt. Während der gesamten Dauer ist die CO – Konzentration (ebenfalls dargestellt) und die  $CO_2$  – Konzentration gemessen worden, die beide keine Hinweise auf eine Totaloxidation gaben.

Die so erhaltenen Meßpunkte wurden als relative Änderung der FID – Meßwerte gegen die Verweilzeit auftragen wobei:

$$y = \frac{(Z_0 - Z_t)}{Z_0} \quad (5-3)$$

; gesetzt wurde und  $Z_0$  der Wert zur Zeit  $t=0$  und  $Z_t$  der zur Zeit  $t$  sind.

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse für die Versuche mit Toluol.



**Abb. 20** Änderung des relativen FID – Signals mit der Verweilzeit für Toluol

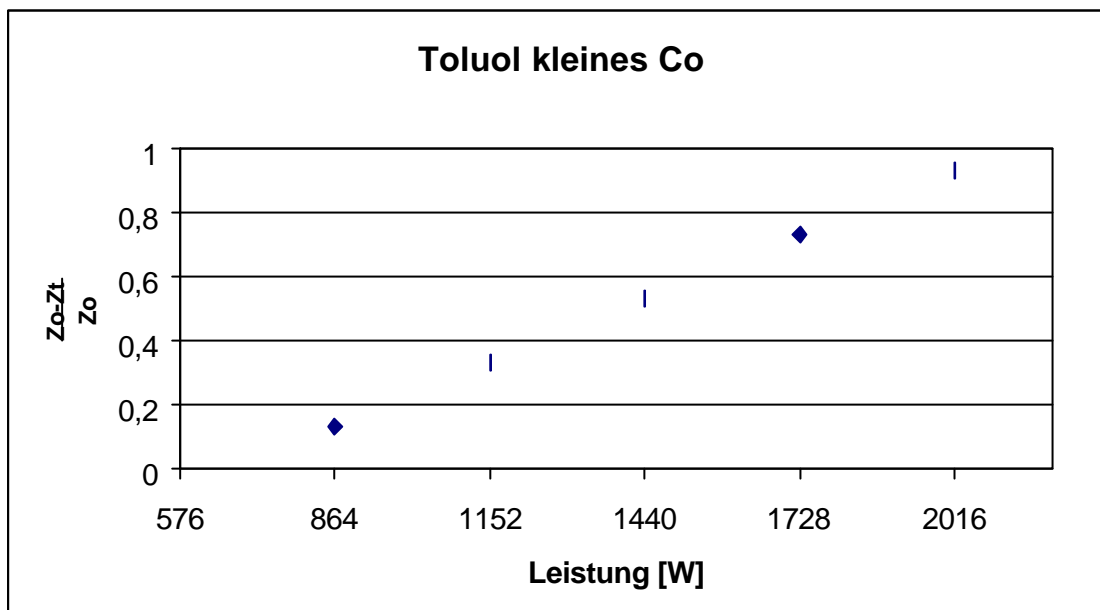
Aus der gewählten Auftragung ist unmittelbar zu sehen, daß bei gleicher Verweilzeit für kleine Toluolkonzentrationen im Zulauf die Abnahme des FID - Signals stärker ausfällt, als für große Konzentrationen. Dies ist leicht einzusehen, da für jede Verweilzeit eine endliche Molekülanzahl an Oxidantien zur Reaktion zur Verfügung steht. Das Verhältnis von verfügbaren Oxidantien zu organischen Molekülen wird bei hohen Anfangskonzentrationen Toluol also ungünstiger.

Mit einer Anfangskonzentration von 30 ppm Toluol konnte bei einer Verweilzeit von etwa 50s ein Abfall des Meßsignals auf nur noch 2 ppm festgestellt werden. Dieser Wert blieb auch bei höheren Verweilzeiten bis 72 s konstant. Die relative Änderung der Meßsignale, die bei einer Anfangskonzentration von 90 ppm Toluol gefunden wurde, war bei gleicher Verweilzeit etwa um 50 % kleiner. So konnte bei 72 s Verweilzeit nur ein Abfall auf 40 ppm festgestellt werden. Da die halbtechnische Versuchsanlage für noch größere Verweilzeiten nicht ausgelegt war, konnten keine Messungen mit höherer Verweilzeit erfolgen.

Um Aufschluß darüber zu erhalten, wie sich die Anzahl der verwendeten UV – Strahler auf die Oxidation von Toluol auswirkt, sind in den folgenden Versuchen die Toluol - Konzentration im Zulauf und die Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten worden, aber die Anzahl der POX – Einheiten wurden variiert. Die Strahler wurden von hinter nach vorne zugeschaltet. Da hieraus eine Verkürzung der Lichtstrecke, also der Reaktorlänge resultierte, kann auch von einer Änderung der Verweilzeit gesprochen werden. Die Auftragung der Ergebnisse erfolgt in gleicher Weise, wie in Abb. 20, bei der die relative FID Signaländerung gegen die Verweilzeit aufgetragen wurde. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Versuche, bei denen die Abhängigkeit der Änderung des relativen FID – Signals von der Leistung des Aggregates untersucht wurde.

**Tab. 16 Übersicht über die Versuchsbedingungen zum Einfluß der Lichtleistung auf die Oxidation von Toluol**

Leistung [W]	$V_R$ [m³]	V [m³/h]	VWZ [s]
864	1	190,8	19
1152	1,2	190,8	23
1440	1,5	190,8	28
1728	1,7	190,8	32
2016	1,9	190,8	36

**Abb. 21 Abhängigkeit der relativen Änderung des FID – Signals von der Strahleranzahl**

Durch die gewählte Auftragung ergibt sich ein Anstieg des „scheinbaren“ Umsatzes von Toluol mit der eingetragenen Lichtenergie.

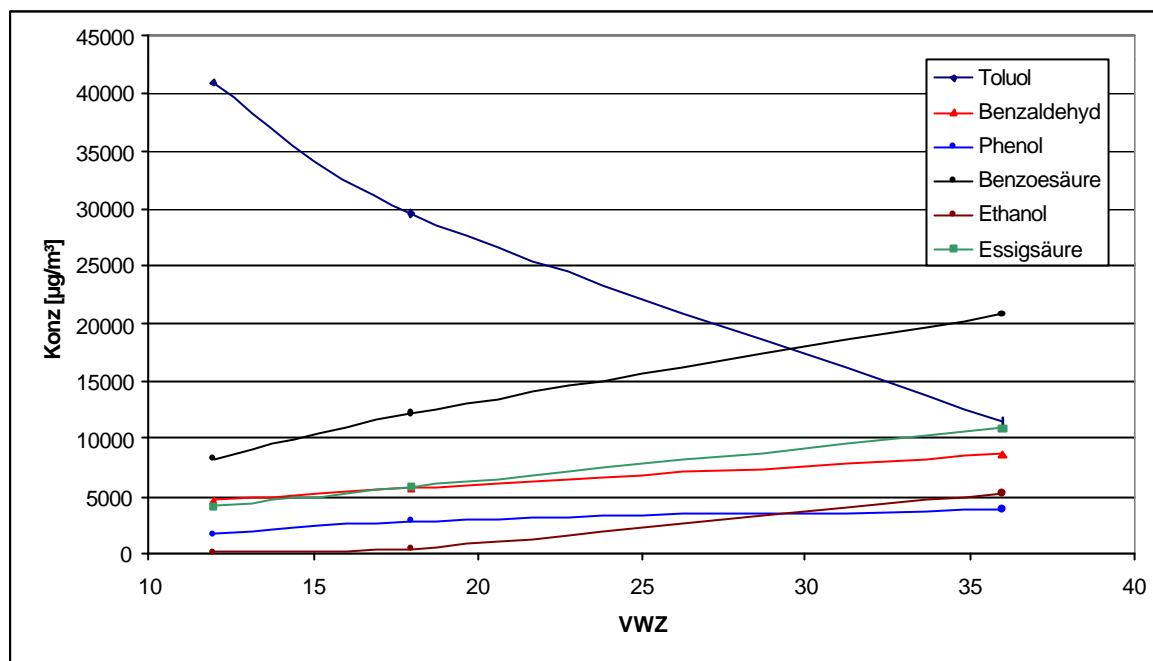
Der Grund für Abnahme der FID – Meßsignale ist, wie oben genannt, nicht in der Mineralisierung von organischem Kohlenstoff zu suchen, sondern muß andere Ursachen haben. Zur Klärung dieser Frage wurden während der photooxidativen Behandlung Tenaxröhrchen mit den organischen Abluftinhaltsstoffe beladen und mittels Thermodesorption GC/MS analysiert. Das Ergebnis der Analysen gibt Aufschluß darüber, welche Substanzen in Folge der Oxidationsreaktionen aus Toluol in Abhängigkeit der Behandlungsdauer und der Anfangskonzentration entstehen. Die nachstehenden Tabellen zeigen die Hauptprodukte der Reaktionen bei gegebener Verweilzeit in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration Toluol. Zur Qualitätssicherung ist in der folgenden Tabelle der Blindwert angegeben.

**Tab. 17 Identifizierung und Quantifizierung der Hauptprodukte aus der photooxidativen Behandlung von Toluol (Co = 30 ppm / 72 mg/m<sup>3</sup>)**

	VWZ	Blindwert	36	18	12
		µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
1	Benzol	34	629	291	234
2	Toluol	59	11432	29521	40956
3	Ethylbenzol	15	5	6	7
4	m-/p- Xylol	9	5	2	4
5	o-Xylol	2	3	1	3
6	Styrol	46	33	16	9
7	Aceton	1047	4425	5118	4074
8	Essigsäure	0	10844	5745	4071
9	2-Heptanon	0	30	10	9
10	Benzaldehyd	163	8680	5679	4739
11	Phenol	66	3817	2865	1737
12	Acetophenon	39	3722	706	624
13	Benzoessäure	448	20775	12104	8260
14	Acetaldehyd	392	677	682	521
15	Ethanol	138	5302	450	168
16	Methylacetat	2774	10236	12836	8145
17	Ethylacetat	23	86	34	19
	Summe	5256	80703	76064	73580

Diese Analysenergebnisse geben Aufschluß über den photooxidativen Verbrennungsprozeß von Toluol im Aggregat. Wollte man den genauen Mechanismus auch nur skizzierend darstellen, müßte berücksichtigt werden, daß bereits der erste Angriff eines der möglichen und in Kapitel 4.3 genannten Oxidationsmittel auf ein Toluolmolekül mehrere mögliche Produkte zur Folge hat. Entsprechend komplex ist der weitere Verbrennungsprozeß dieser Produkte. Da es nicht Gegenstand dieser Arbeit war, die Vielzahl der Reaktionen und Mechanismen zu untersuchen, wird auf eine Skizzierung des Verbrennungsprozesses verzichtet und auf die umfangreiche Literatur verwiesen [23,24,69,70,30,31], die in dieser Arbeit berücksichtigt wurde. Es wurde in allen Versuchen sowohl im Technikum als auch in den Versuchen an der RABA Bassum festgestellt, daß die Hauptprodukte der unvollständigen Verbrennungsprozesse bei der Photooxidation aber häufig die selben sind :Toluol → Benzaldehyd / Benzoessäure →→ Aceton / Essigsäure / Ethanol ...

Die Abbildung 22 zeigt die Konzentrationsverläufe ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Meßpunkte miteinander verbunden. Es wird deutlich, daß bis zu einer Verweilzeit von 36 s die Konzentration aller Produkte aus der photooxidativen Verbrennung des Toluols zunehmen. Es gelingt also nicht einmal die Abnahme der Produkte der ersten Oxidationsstufe von Toluol, also von Benzaldehyd oder Benzoessäure zu beobachten. Eine Abnahme der Toluolkonzentration hingegen konnte eindeutig erreicht werden.

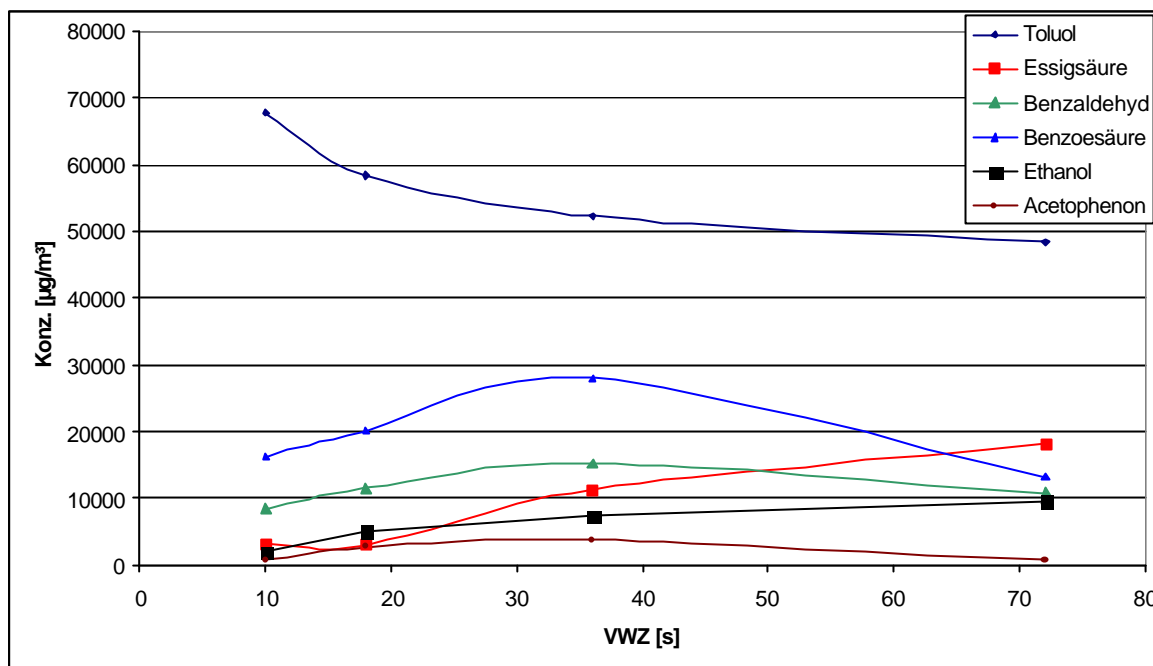


**Abb. 22** Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit

**Tab. 18** Identifizierung und Quantifizierung der Hauptprodukte aus der photooxidativen Behandlung von Toluol ( $C_0 = 90 \text{ ppm} / 216 \text{ mg/m}^3$ )

	VWZ	72	36	18	10
	Substanz	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/m}^3$	$\mu\text{g/m}^3$
1	Benzol	1119	629	532	289
2	Toluol	48444	52354	58466	67720
3	Ethylbenzol	14	5	37	20
4	m-/p- Xylol	5	5	15	9
5	o-Xylol	2	4	3	1
6	Styrol	15	36	22	19
7	Aceton	6321	4420	6944	4300
8	Essigsäure	18196	11246	2827	3212
9	2-Heptanon	138	19	23	6
10	Benzaldehyd	10676	15264	11458	8410
11	Phenol	3310	4104	2557	2999
12	Acetophenon	776	3722	2648	795
13	Benzoessäure	13360	27925	20095	16243
14	Acetaldehyd	329	677	140	997
15	Ethanol	9512	7354	5272	1841
16	Methylacetat	15593	10282	17629	8338
17	Ethylacetat	61	107	71	58
	Summe	127870	138152	128739	115258





**Abb. 23 Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit**

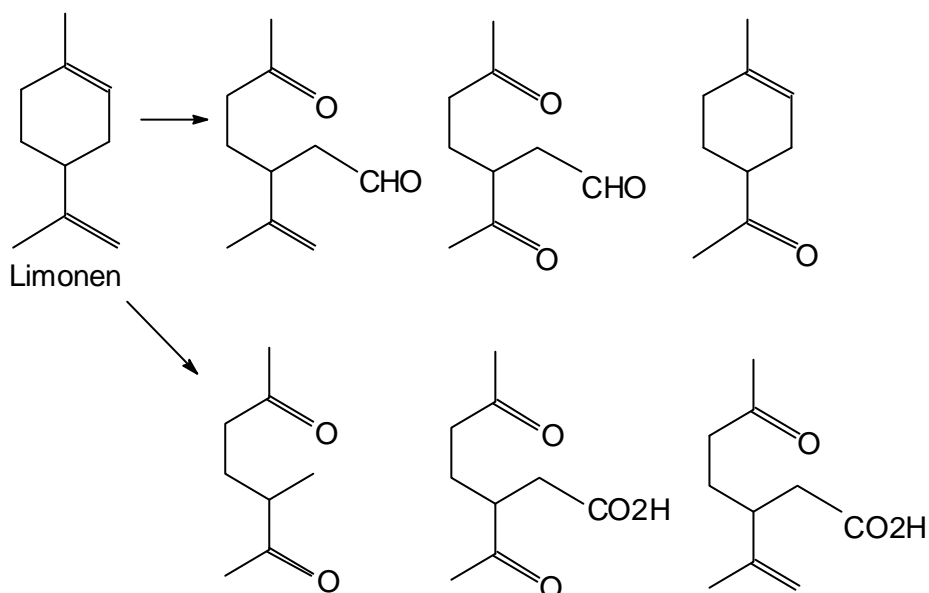
Im Gegensatz zu den Versuchen mit 90 ppm Toluol, konnte nun mit einer Anfangskonzentration von 30 ppm bei Verweilzeiten bis zu 72 s die Abnahme der Primäroxidationsprodukte aus Toluol, nämlich Benzaldehyd und Acetophenon, besonders aber Benzoessäure beobachtet werden. Dem hingegen stiegen die Konzentrationen von Essigsäure und Ethanol an. Die Abnahme der aromatischen Oxidationsprodukte ist insofern aufschlußreich, als die Restkonzentration Toluol noch hoch ist und eine Neubildung von Benzaldehyd und Benzoessäure möglich wäre. Dies war aber nicht der Fall. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Weiterreaktion der Primäroxidationsprodukte mit den verfügbaren Oxidantien größer ist, als der erste Angriff auf Toluol.

Die weitere Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit Toluol werden im Zusammenhang mit den folgenden Versuchsergebnissen in Kapitel 5.6.9 diskutiert.

### 5.6.5 Photooxidative Behandlung von Limonen

Limonen ist eine Hauptkomponente in der Abluft aus MBA. Daher ist Limonen in dieser Arbeit als Modellsubstanz für die Stoffgruppe der Terpene gewählt worden. Neben Limonen sind  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Camphen und Campher die weiteren Terpene, die ebenfalls als Hauptkomponenten im TOC der Abluft aus MBA nachgewiesen wurden konnten. Bis auf Campher sind alle Substanzen in den Abluftanalysen dieser Arbeit an der RABA Bassum quantifiziert worden. Bereits in den ersten Versuchen mit dem Photooxidationsaggregat in Bassum konnte beobachtet werden, daß diese Stoffe in der Abluft des Aggregates nicht mehr nachgewiesen werden konnten, während sie in MBA – typischen Konzentrationen im Zulauf der Aggregate gemessen worden sind. Dieser Umstand legt zunächst die Vermutung nahe, daß die Photooxidation der Terpene

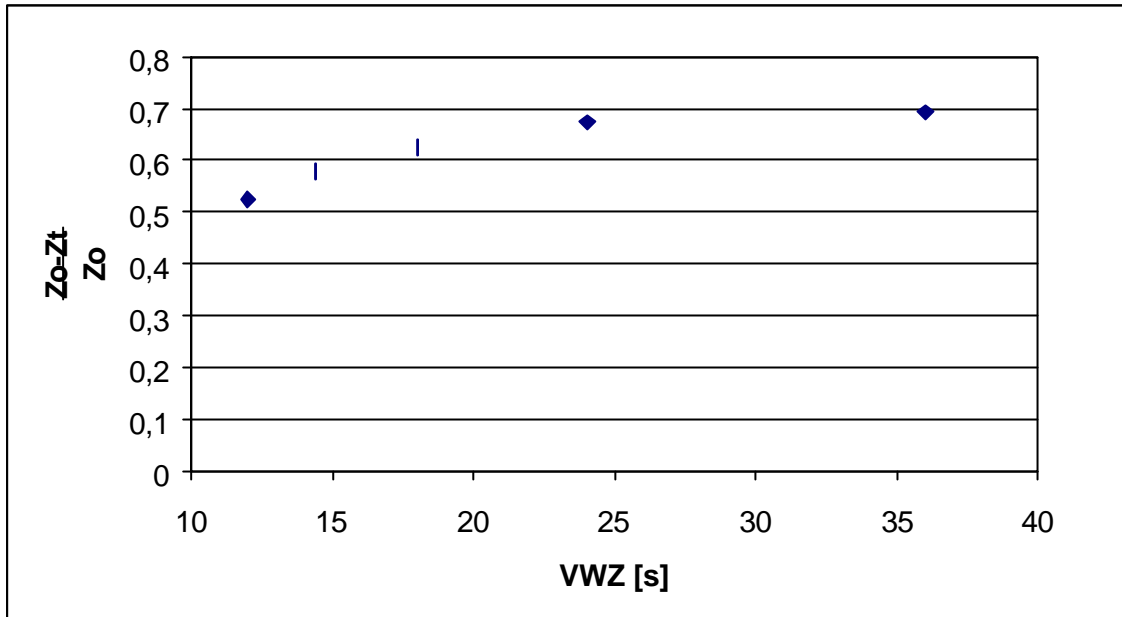
besonders gut gelingt. In den Versuchen im halbertechnischen Maßstab wurde jedoch beobachtet, daß schon bei geringen Anfangskonzentrationen an Limonen eine starke Partikelbildung im Aggregat stattfand. Die Bildung von Aerosolen infolge der Photooxidation bestimmter Abluftinhaltsstoffe konnte auch in den Versuchen mit dem realen Abgas der RABA Bassum beobachtet werden. Es kann also davon ausgegangen werden, daß vor allem die Terpene in der Abluft aus MBA zur Partikelbildung führen. In der Literatur wird die Aerosolbildung von Terpenen unter Einwirkung von Ozon und/oder UV - Licht in der Atmosphärenchemie beschrieben [66,70,71,80]. Hierbei wird die Bildung von schwerflüchtigen, partialoxidierten Verbindungen aus der Reaktion von Terpenen und Ozon angenommen. Die genauen Mechanismen sind nicht bekannt, da die Reaktionsmöglichkeiten in der Gasphase von größeren Molekülen mit den verschiedenen Oxidantien vielfältig sind. Zur Aufschlüsselung dieser Mechanismen bedient man sich der bekannten Reaktionen von einfachen Alkenen mit  $O_3$ . Um einen Eindruck von der Komplexität der Reaktionen zu geben, werden im folgenden die identifizierten Produkte aus der ersten Reaktion von Limonen mit Ozon beispielhaft gezeigt.



**Abb. 24** Primäroxidationsprodukte aus der Reaktion von Limonen mit Ozon [70]

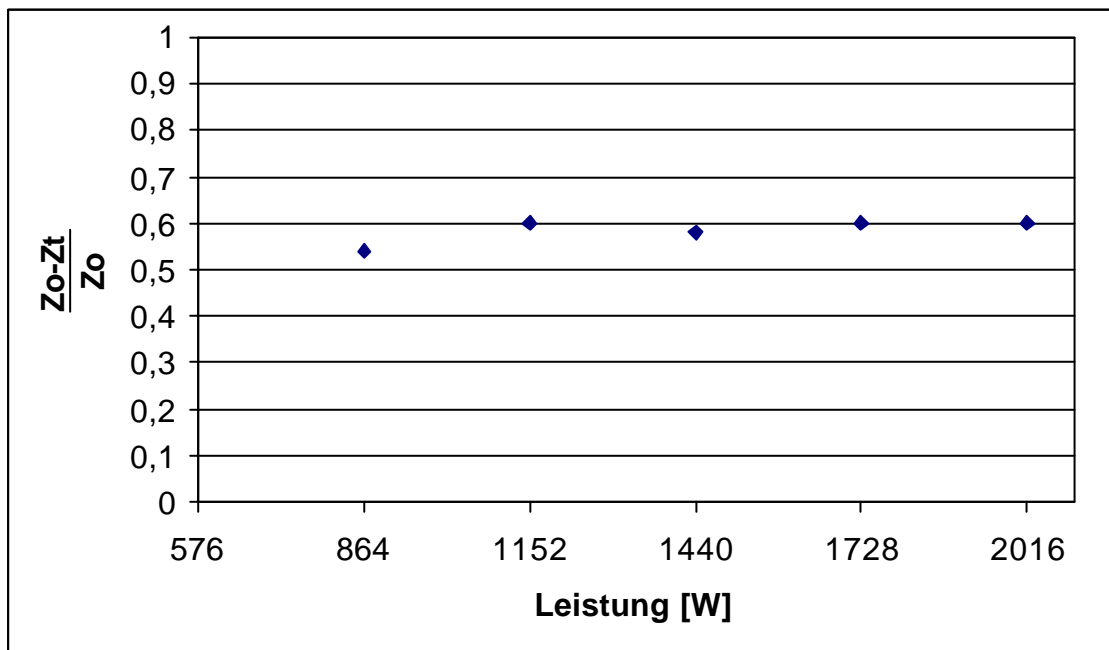
Die gezeigten stellen nur die Produkte aus der Reaktion mit Ozon dar. Da aber weitere Oxidantien im Aggregat vorliegen, kann angenommen werden, daß auch weitere Zwischenprodukte im ersten Oxidationsschritt entstehen.

Die Meßergebnisse aus den Versuchen zur Abhängigkeit des relativen FID – Signals von der Verweilzeit zeigt die folgende Abbildung.



**Abb. 25** Änderung des relativen FID – Signals für Limonen als Funktion der Verweilzeit

Es zeigt sich, daß bereits bei kleinen Verweilzeiten relativ hohe Umsätze von Limonen zu erreichen waren. Die Zunahme dieses Umsatzes steigt jedoch kaum mit der Verweilzeit an. Besonders deutlich wird dies in der Auftragung der Abhängigkeit der relativen Änderung des FID – Signals von der Strahleranzahl.



**Abb. 26** Abhängigkeit der relativen Änderung des FID – Signals von der Strahleranzahl

Durch Änderung der Strahleranzahl bei konstanter Anfangskonzentration an Limonen und konstanter Strömungsgeschwindigkeit konnte keine signifikante Änderung des FID – Signals festgestellt werden. Die Rauchbildung im Aggregat war jedoch bereits mit einschalten der ersten drei POX – Einheiten deutlich sichtbar, und änderte sich nicht. Dies weist darauf hin, daß nicht nur eine Oxidation von Limonen im Aggregat stattfand, sondern bereits bei geringen Lichteinträgen auch eine Polymerisierung eintrat, die bei

höheren Lichteinträgen anhielt. Da Partikel aber mit der FID – Meßtechnik nicht nachgewiesen werden, erklärt sich der hohe Umsatz. Die in der Gasphase beladenen Tenaxröhrchen gaben keinen Aufschluß auf die Reaktionen und deren Produkte bei der Behandlung von limonenhaltiger Luft. Vermutlich lag dies daran, daß die erzeugten Produkte im Aggregat mit der zur Verfügung stehenden Analysentechnik nicht nachzuweisen waren.

### 5.6.6 Photooxidative Behandlung von Pentan

Durch die Behandlung von Pentan wurde die Wirkung der Photooxidation auf unpolare und mit keiner funktionellen Gruppe ausgestatteten Moleküle untersucht. Die Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie bereits bei Toluol und Limonen beschrieben. Die im Zulauf des Aggregates eingestellten Ausgangskonzentrationen an Pentan betrugen 75 ppm. Die mit „kleine Konzentration“ bezeichneten  $C_0$  – Konzentrationen betrugen 22 ppm Pentan. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in folgenden Abbildungen zusammengefaßt.

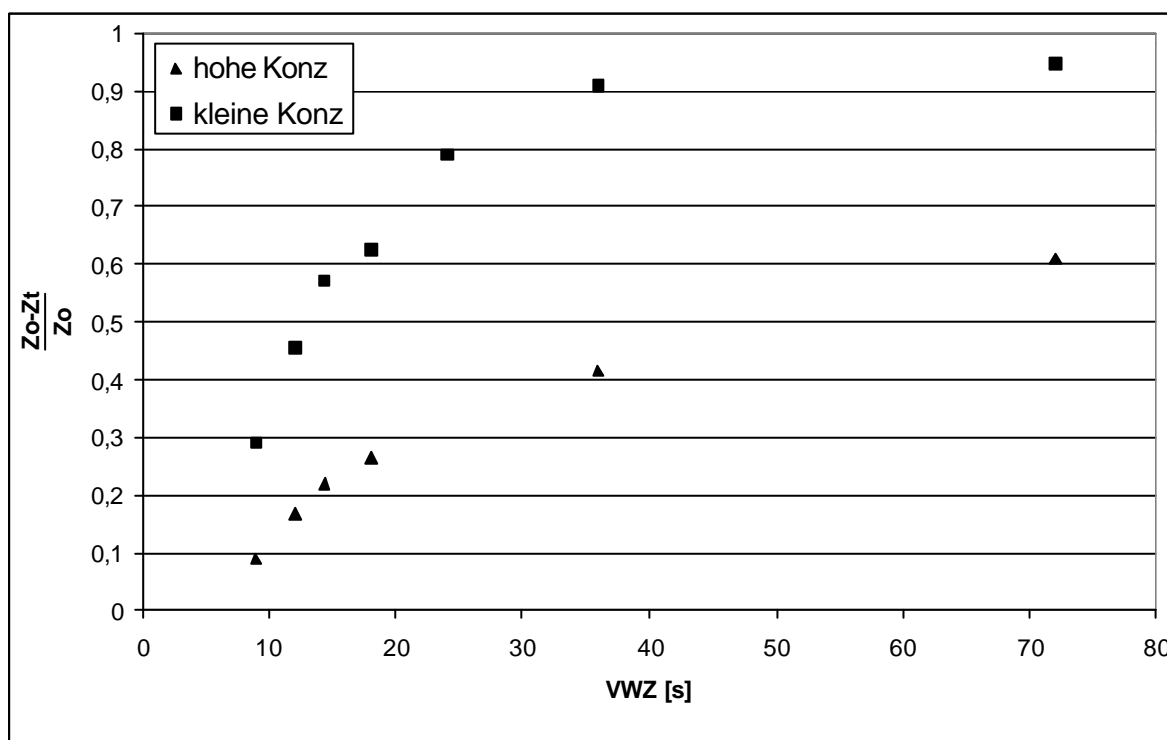
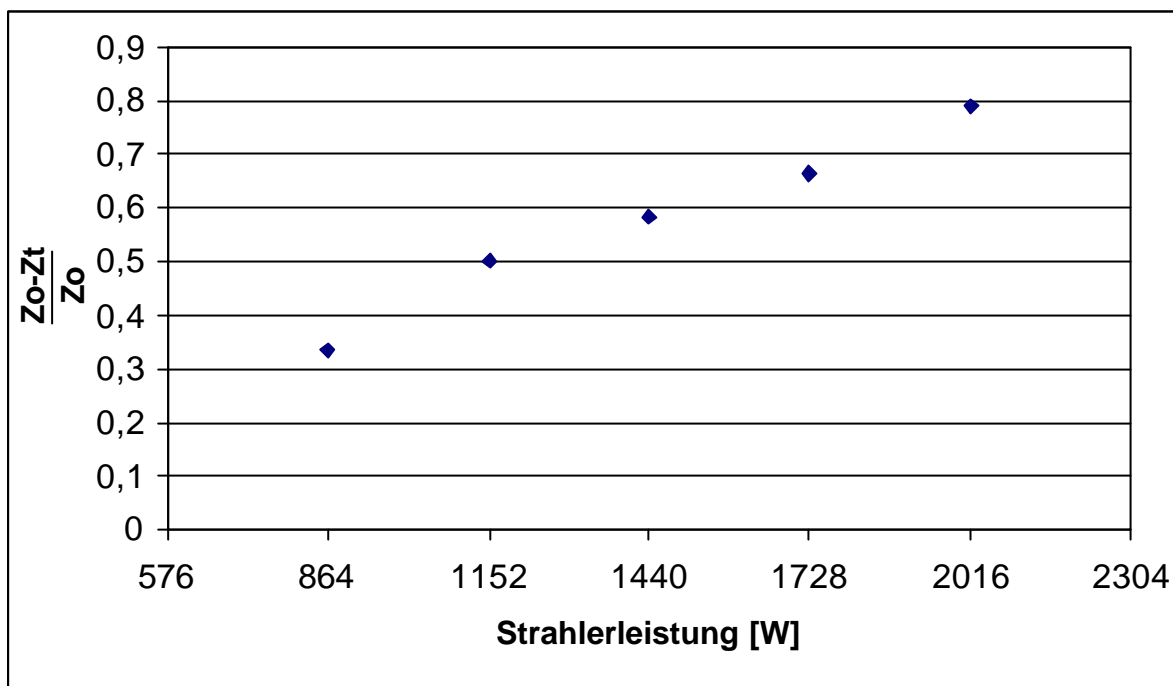


Abb. 27 Änderung des relativen FID – Signals für Pentan mit der Verweilzeit

Aus der gewählten Auftragung ist zu sehen, daß die Änderung des relativen FID Signals für kleine Konzentrationen wieder deutlich stärker ausfällt, als für große Konzentrationen. Bei 38 Sekunden Verweilzeit und einer Leistung von 2016 W erreicht der Wert des relativen FID – Signals 0,9 im stationären Zustand. Dies entspricht einer Abnahme des FID – Signals von 22 ppm auf 2 ppm. Da weder  $\text{CO}_2$  noch CO in signifikant höherer Konzentration am Meßpunkt „vak“ nachgewiesen werden konnten, ist die Ursache dieses Umsatzes abermals nicht in der Abnahme der Gesamtkohlenstoffkonzentration zu suchen. Für große Konzentrationen an Pentan

erreicht die relative Abnahme der FID – Meßsignale den Wert 0,6 bei einer Verweilzeit von 72 Sekunden.

Die Abhängigkeit des scheinbaren Umsatzes von Pentan von der Strahleranzahl, bzw. der Leistung ist in Abbildung 28 dargestellt.



**Abb. 28** Abhängigkeit der relativen Änderung des FID – Signals von der Strahleranzahl

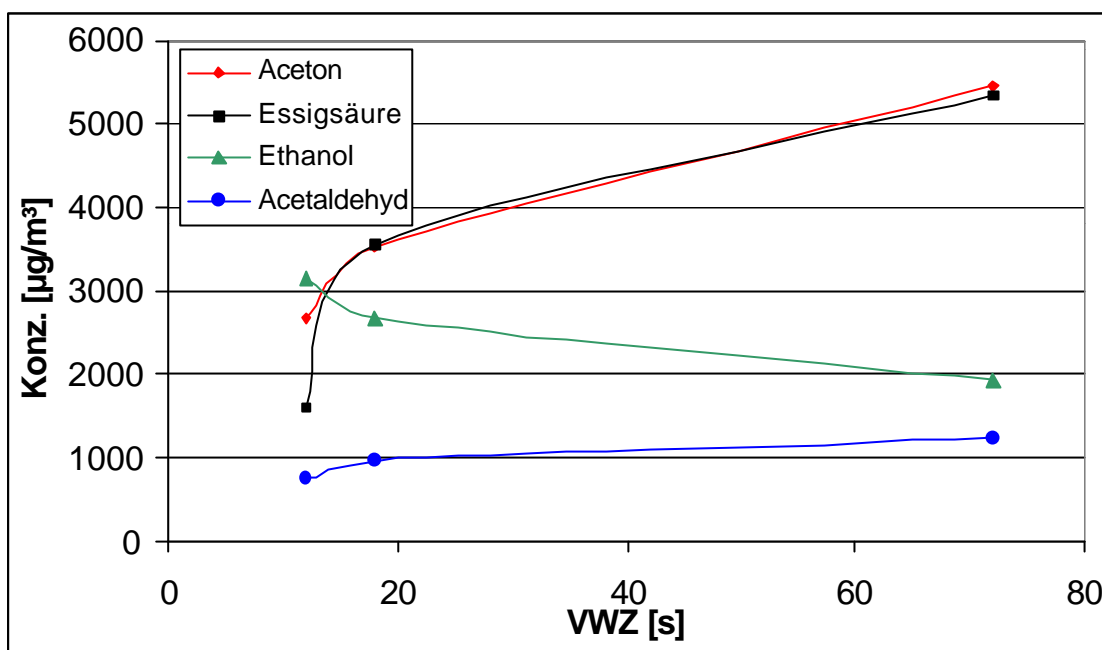
Es wurde, wie schon bei Toluol, ein Zusammenhang zwischen der Lichtleistung und der Abnahme des FID – Signals gefunden. Aus den Ergebnissen der GC / MS Analysen der Abluft des Photooxidationsaggregates im stationären Zustand ergaben sich weitere Anhaltspunkte, die die Ursache für die Minderung der FID - Werte liefern.

In der folgenden Tabelle sind Ergebnisse aus den Abluftuntersuchungen mittels GC/MS zusammengefaßt, wie sie sich bei den Versuchen mit hohen Pentankonzentrationen ergaben.

**Tab. 19** Identifizierung und Quantifizierung der Hauptprodukte aus der photooxidativen Behandlung von Pentan (Co = hohe Konz.)

	VWZ [s]	72	18	12
ID #	Substanz	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Aceton	5441	3514	2667
2	Essigsäure	5329	3564	1610
3	2-Heptanon	182	2	6
1	Acetaldehyd	1241	954	734
2	Ethanol	1926	2662	3130
4	Methylacetat	12836	16421	20378
5	Ethylacetat	76	11	100
	Summe	27031	27128	28625

Die Auftragung der Konzentrationen der Hauptprodukte in Abhängigkeit von der Verweilzeit führt zu folgender Darstellung.



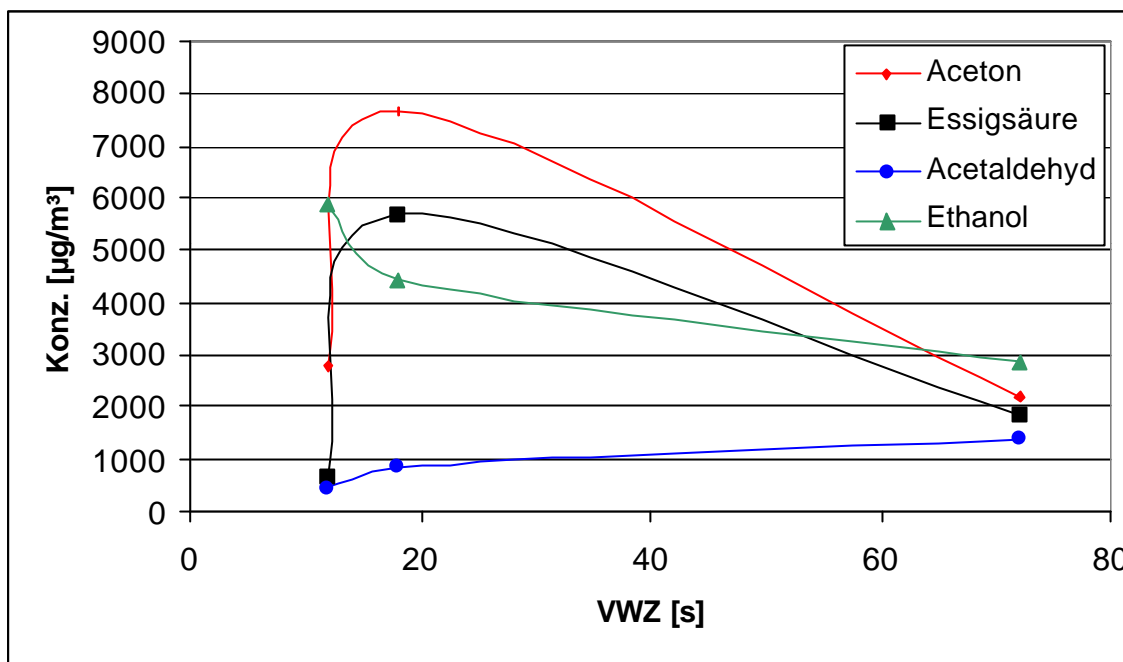
**Abb. 29** Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Die ausgewählten Produkte der photooxidativen Behandlung von Pentan, Aceton, Ethanol und Acetaldehyd wurden mit steigenden Konzentrationen in der Abluft des Aggregates nachgewiesen. Ethanol hingegen konnte bereits mit einer Konzentration von über 3 mg/m³ bei 12 Sekunden Verweilzeit nachgewiesen werden. Die Konzentration fällt mit zunehmender Verweilzeit wieder ab.

Die Ergebnisse, die bei kleinen Pentankonzentrationen im Zulauf erzielt werden konnten, zeigen ein anderes Bild.

**Tab. 20** Identifizierung und Quantifizierung der Hauptprodukte aus der photooxidativen Behandlung von Pentan ( $C_o$  = kleine Konz.)

	VWZ [s]	72	18	12
	Substanz	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Aceton	2189	7653	2791
2	Essigsäure	1831	5708	678
3	2-Heptanon	64	417	5
1	Acetaldehyd	1382	844	466
2	Ethanol	2887	4437	5847
4	Methylacetat	18065	15512	12062
5	Ethylacetat	142	188	49
	Summe	26559	34760	21897



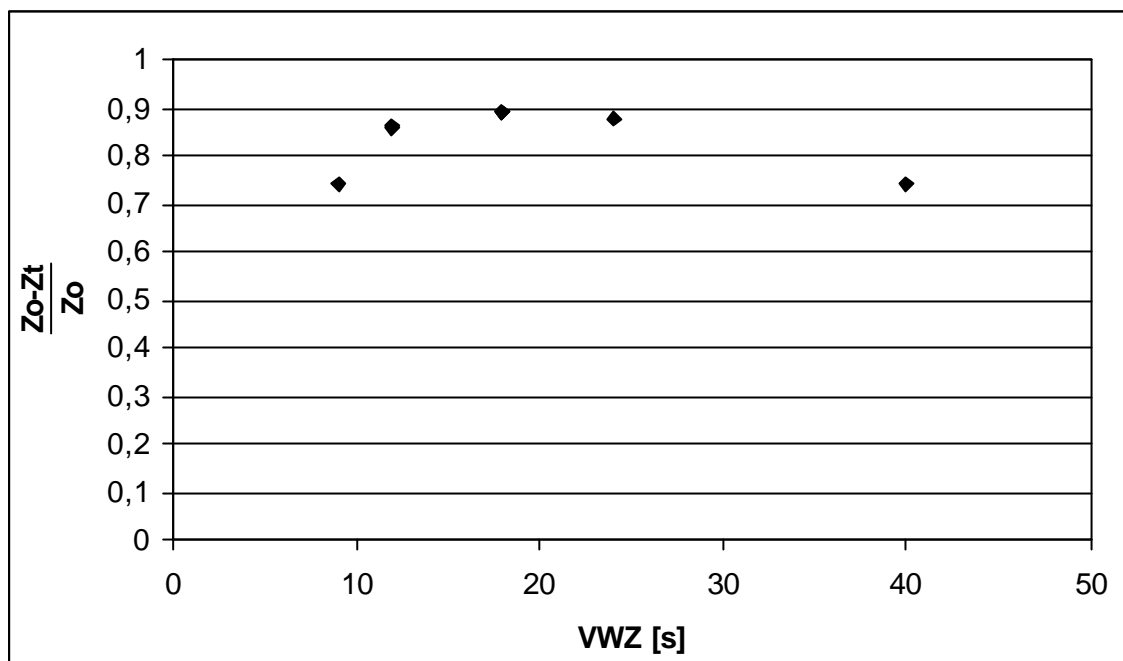
**Abb. 30** Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Bei kleinen Pentankonzentrationen im Zulauf gelang es, die Produkte Aceton und Essigsäure ebenfalls weiter zu oxidieren, während sie bei hoher Pentankonzentration stets mit steigender Konzentration gefunden wurden. Die Konzentration an Acetaldehyd stieg mit zunehmender Verweilzeit an.

Da Pentan nicht nachgewiesen wurde, kann zu dem Konzentrationsverlauf der Ausgangssubstanz keine Aussage gemacht werden.

### 5.6.7 Photooxidative Behandlung von Benzaldehyd

Der photooxidative Abbau von Benzaldehyd ist untersucht worden, weil aus den Versuchen mit Toluol bekannt war, daß Benzaldehyd zu den Primäroxidationsprodukten der einfachen Aromaten gehört. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Konzentration von Benzaldehyd im Zulauf des Aggregates betrug 25 ppm im Mittel, das entsprach 53 mg/m³.



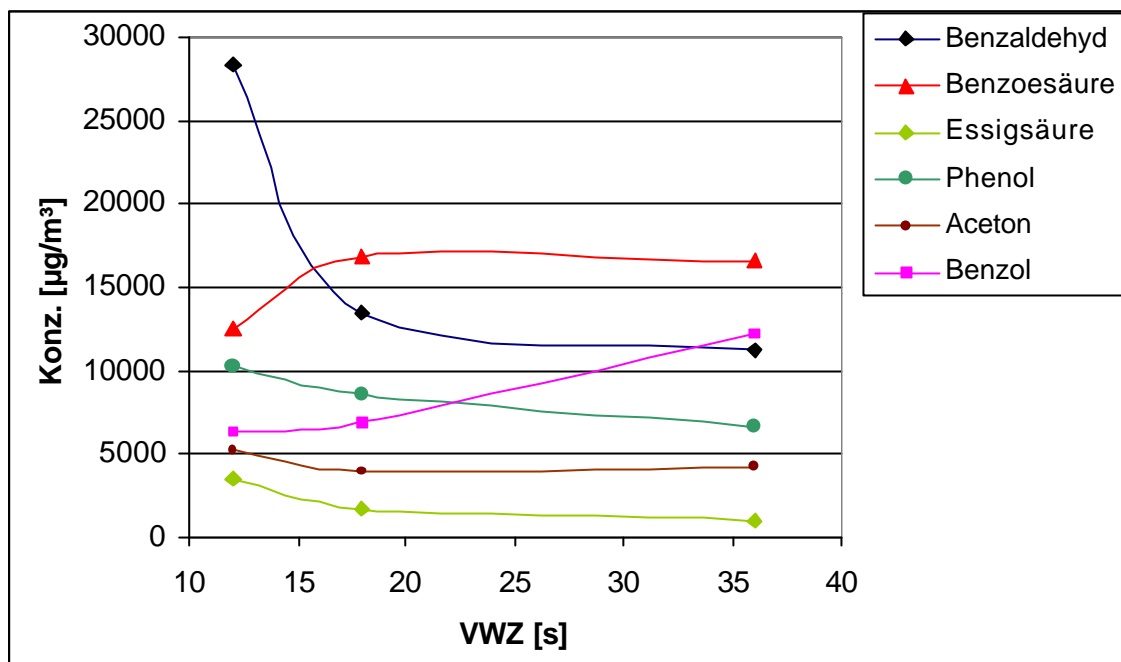
**Abb. 31** Änderung des relativen FID – Signals als Funktion der Verweilzeit bei der Umsetzung von Benzaldehyd

Aus der Auftragung geht hervor, daß bereits bei kleinen Verweilzeiten hohe Änderungen des relativen FID – Signals erreicht wurden. Bemerkenswert war die Tatsache, daß ab einer Verweilzeit von 18 Sekunden die Änderung des FID – Meßsignals wieder geringer wurde. Bei 40 Sekunden Verweilzeit wurde schließlich der Wert von 73 % Abnahme des FID - Signals gemessen, also der gleiche Wert, wie bei einer Verweilzeit von 12 Sekunden. Die Ursache hierfür ergab sich anhand der Auswertung der GC/MS – Analysen.

**Tab. 21** Identifizierung und Quantifizierung der Hauptprodukte aus der photooxidativen Behandlung von Benzaldehyd  
(Co = 25 ppm / 53 mg/m<sup>3</sup>)

	VWZ [s]	36	18	12
ID #	Substanz	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
1	Benzol	12145	6932	6339
2	Toluol	354	278	532
8	Aceton	4215	3982	5214
9	Essigsäure	1004	1706	3547
11	Benzaldehyd	11248	13476	28343
12	Phenol	6548	8523	10247
13	Acetophenon	2645	2091	1043
14	Benzoessäure	16547	16845	12456
15	Acetaldehyd	654	783	1132
16	Ethanol	521	412	124
17	Methylacetat	124	123	254
18	Ethylacetat	35	26	71
	Summe	56040	55176	69302



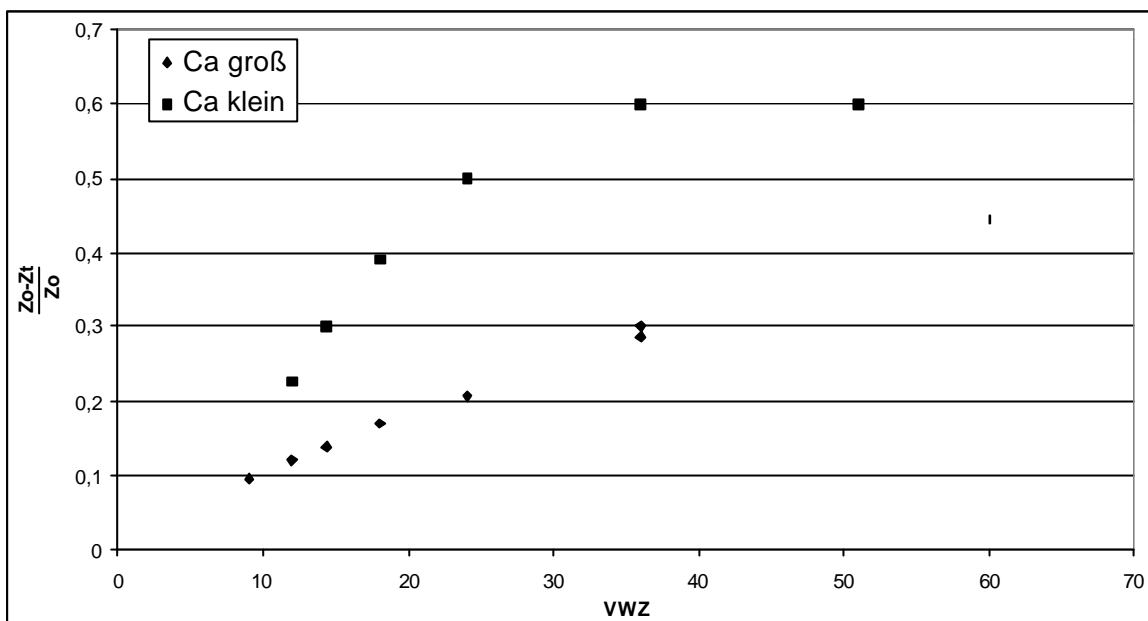


**Abb. 32** Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Substanzen als Funktion der Verweilzeit

Die Auswertung der Abluftanalysen zeigt, daß für den erneuten Anstieg der FID – Meßsignale nicht ein geringer werdender Umsatz von Benzaldehyd verantwortlich war. Die Konzentration an Benzaldehyd sank mit zunehmender Verweilzeit. Es konnte aber beobachtet werden, daß die Konzentrationen der partialoxidierten Verbindungen, wie z.B. Aceton, Benzoessäure oder Essigsäure, in dem Zeitintervall zwischen 18 und 36 Sekunden annähernd gleich blieben. Dem gegenüber nahm die Konzentration von Benzol, das zwangsläufig zu den Produkten dieser Reaktionen gehörte, mit zunehmender Verweilzeit zu. Hierin ist auch die Ursache der scheinbar geringeren Umsätze bei höheren Verweilzeiten zu suchen.

### 5.6.8 Photooxidative Behandlung von Aceton

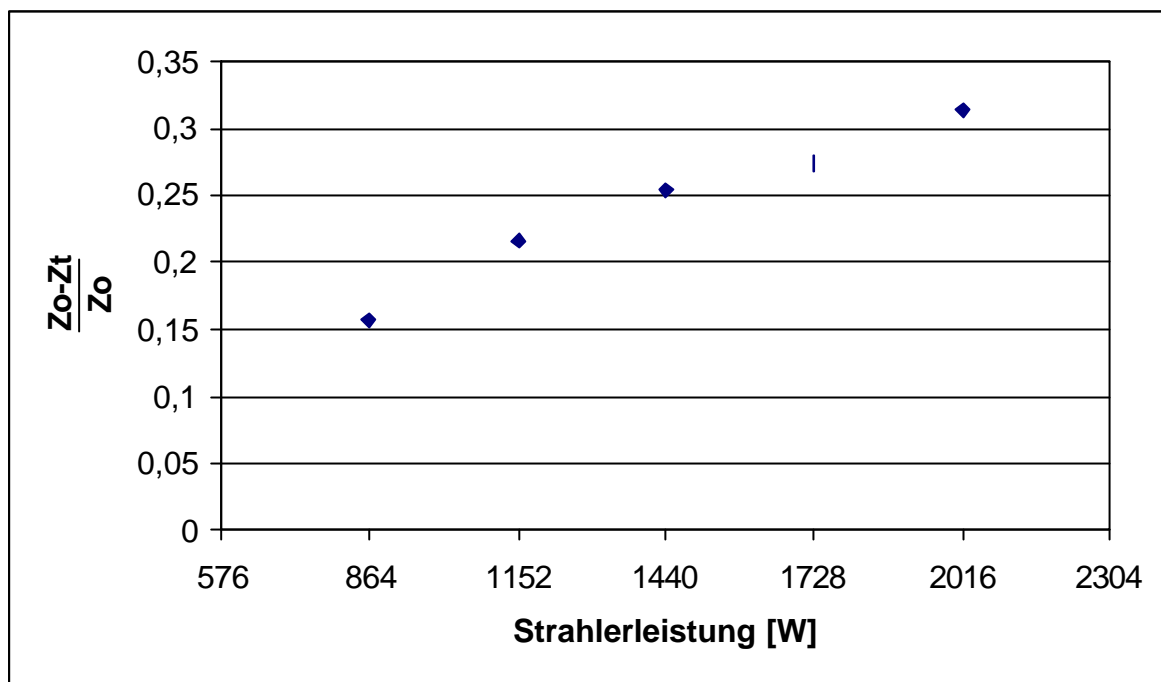
Die Photooxidation von Aceton wurde studiert, da in den vorhergehenden Kapiteln Aceton immer als Produkt der Photooxidation gefunden wurde. Wenn die Photooxidation als eigenständige Abluftreinigung an MBA eingesetzt werden soll, müssen geeignete Betriebsbedingungen gefunden werden, mit denen auch Aceton photooxidativ verbrannt werden kann. Es wurden daher Versuche durchgeführt, bei denen zwei Konzentrationsbereiche, 60 ppm und 22 ppm, im Zulauf der Anlage eingestellt worden sind. Die Messungen erfolgten sowohl bei verschiedenen Verweilzeiten als auch bei unterschiedlichen Strahlerleistungen. In Abbildung 33 ist die Abhängigkeit des relativen FID – Signals von der Verweilzeit dargestellt.



**Abb. 33** Änderung des relativen FID – Signals von Aceton mit der Verweilzeit

Das sich aus der gewählten Auftragung ergebene Bild gleicht den Ergebnissen für Toluol und Pentan. Mit kleinen Konzentrationen im Zulauf der Anlage wurde bei gegebener Verweilzeit eine stärkere Änderung der relativen FID – Signale erreicht. Allerdings lag der maximale Wert in diesen Versuchen bei 0,6, also einer Verringerung des FID - Signals um 60%.

Die Abhängigkeit der FID - Meßsignale von der Strahlerleistung ist in der nächsten Abbildung zu sehen. Die Konzentration im Zulauf der Anlage betrug 55 ppm Aceton, die Verweilzeit war 14 Sekunden.



**Abb. 34** Abhängigkeit der relativen Änderung des FID – Signals von der Strahleranzahl

Im folgenden wurde die Zusammensetzung der Abluft aus dem Aggregat im stationären Zustand mittels GC/MS untersucht. Hierfür wurden Tenaxröhrchen mit der Abluft beladen und analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden vorgestellt.

**Tab. 22** Identifizierung und Quantifizierung der Hauptprodukte aus der photooxidativen Behandlung von Benzaldehyd (Co = 55 ppm / 189 mg/m<sup>3</sup>)

	VWZ [s]	72	36	9
ID #	Substanz	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
1	Aceton	49562	55421	100445
2	Essigsäure	16704	9543	5759
3	2-Heptanon	79	112	7
4	Acetaldehyd	1705	811	588
5	Ethanol	1411	1141	848
6	Methylacetat	1450	3661	1414
7	Ethylacetat	428	81	58
	Summe	71339	70771	109119

Die graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 22 erfolgt in zwei Abbildungen. Die Meßpunkte sind, aus Gründen der Übersichtlichkeit, miteinander verbunden.

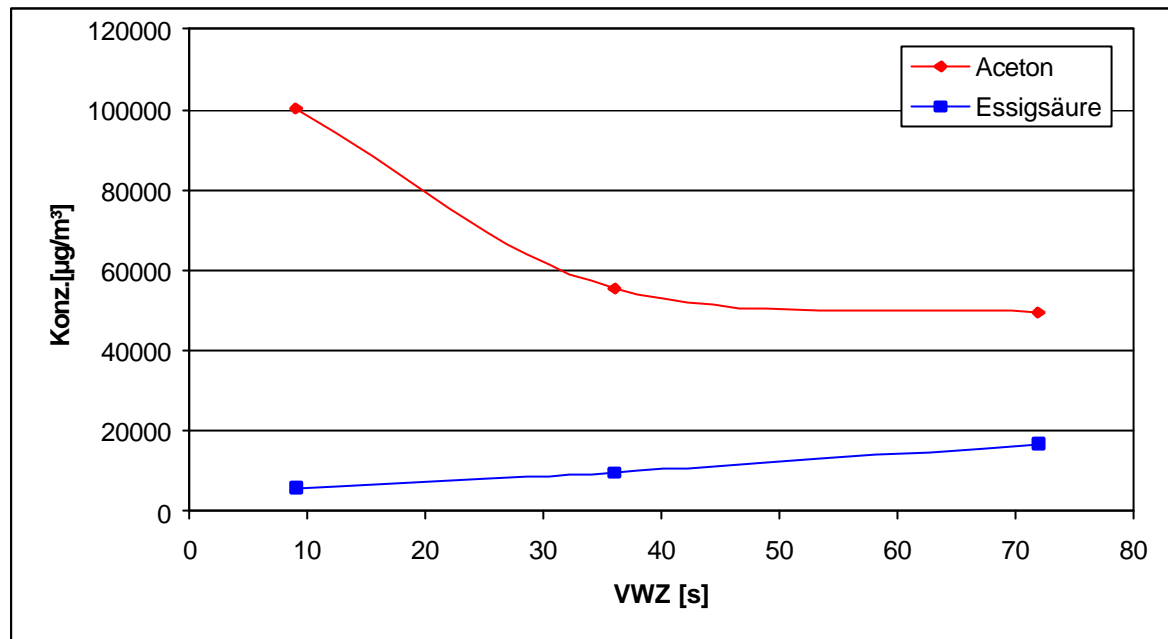


Abb. 35 Darstellung der Konzentrationen an Aceton und an Essigsäure in Abhängigkeit von der Verweilzeit

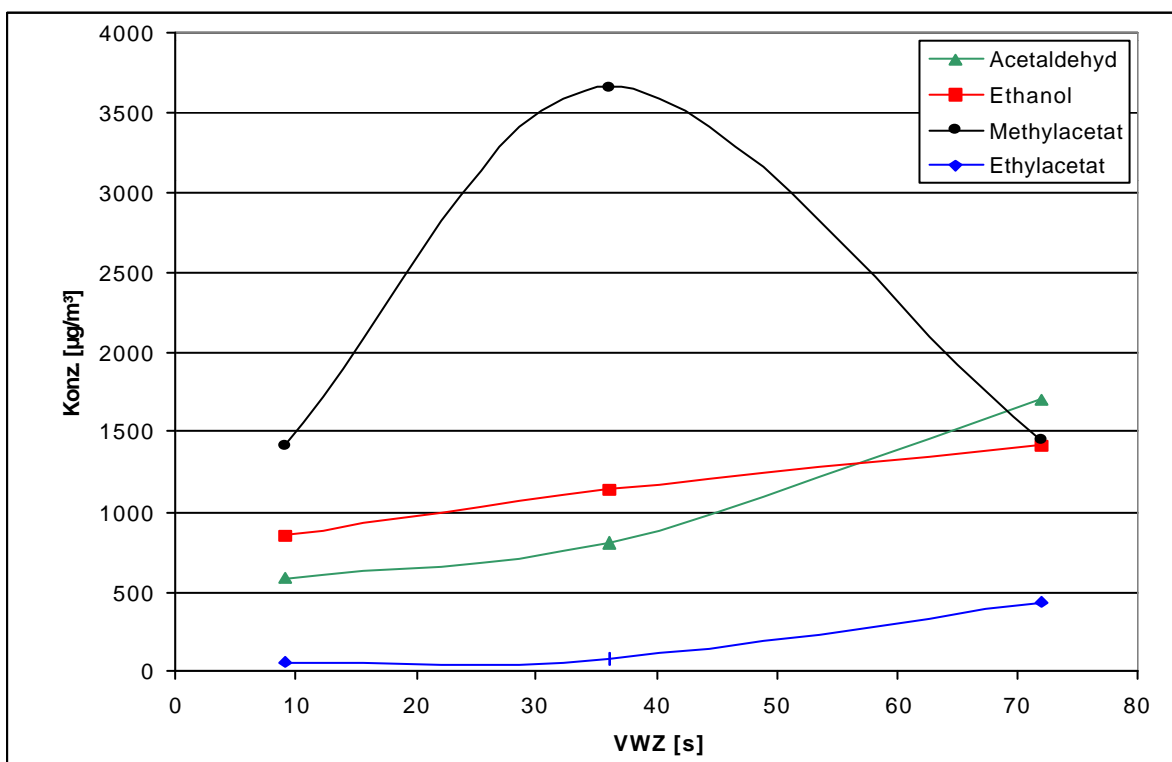


Abb. 36 Darstellung der Konzentrationen ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von der Verweilzeit

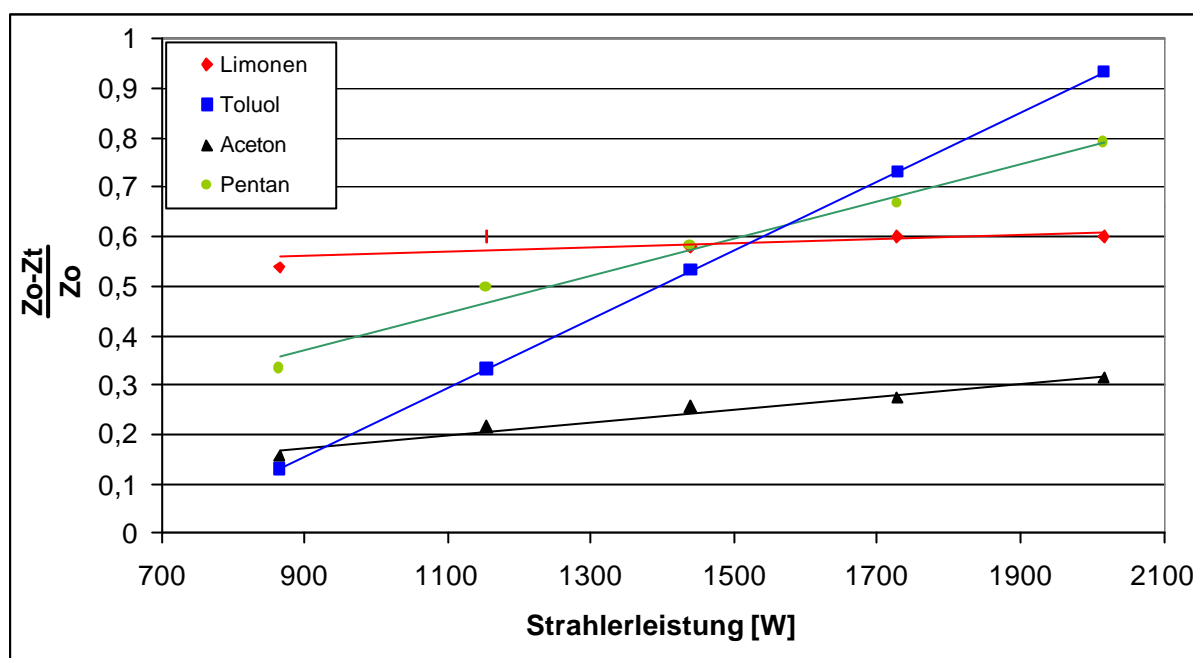
Die Acetonkonzentration im Aggregat sinkt in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Hingegen stiegen die Produkte der Photooxidation mit der Verweilzeit an, mit Ausnahme von Methylacetat. Der Konzentrationsverlauf dieses Zwischenproduktes durchläuft ein Maximum. Bemerkenswert ist, daß alle Substanzen nur durch Umlagerungen (Essigsäure, Ethanol, Acetaldehyd) von Molekülgruppen, oder der Reaktion zweier organischer Radikale hervorgehen können (Methylacetat, Ethylacetat). Dies erklärt die geringe Konzentrationszunahme von Ethylacetat, dessen Bildung vermutlich am langsamsten verläuft. Die Summe der insgesamt quantifizierten Stoffe fällt in dem Zeitintervall zwischen 9 und 36 Sekunden deutlich ab.

#### **5.6.9 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aus den Versuchen im Technikum**

Im Technikum sind Experimente durchgeführt worden, deren Ziel es war, die Wirkweise des Verfahrens der Photooxidation auf einzelne, ausgewählte organische Substanzen zu untersuchen. Hierzu wurden, ausgehend von den Beobachtungen aus den Versuchen an der RABA Bassum fünf Stoffe ausgewählt, anhand derer die Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit und der Strahleranzahl ermittelt wurde. Zu den Substanzen zählten Toluol, als Leitsubstanz für die BTEX – Stoffgruppe, Limonen, als Leitsubstanz für die Stoffgruppe der Terpene und Pentan, als unpolares Molekül ohne funktionelle Gruppe. Ferner wurde Benzaldehyd eingesetzt, da beobachtet wurde, daß es zu den Produkten der Photooxidation von Aromaten zählt und Aceton, das in den Versuchen an der RABA Bassum ebenfalls stets zu den Produkten gehörte. Zur Identifizierung und Quantifizierung wichtiger Abbauprodukte wurden Tenaxröhrchen beladen und mittels GC/MS – Technik analysiert. Zur online – Analytik gehörte die TOC – Messung mit einem FID und es wurde am Ausgang des Reaktionskanals die Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidkonzentration gemessen. Es zeigte sich, daß in keinem Versuch eine signifikant erhöhte Konzentration dieser beiden Verbrennungsprodukte gemessen werden konnte. Daraus ist zu schließen, daß eine Minderung des TOC durch Totaloxidation der organischen Stoffe im Aggregat nicht stattfand. Dennoch wurde in allen Versuchen stets eine deutliche Abnahme der FID – Meßsignale beobachtet. Da eine Totaloxidation auszuschließen ist, kann die Abnahme des FID – Signals nicht auf eine Abnahme von organischem Kohlenstoff in der Gasphase zurückgeführt werden. Vielmehr geben diese Werte Informationen darüber, wie sich der Brennwert der Abluftinhaltsstoffe, relativ zum Kalibriergas Propan, während der fortschreitenden Photooxidation ändert [72,73]. Aufgrund dieses Sachverhaltes wurde stets von der Änderung der relativen FID – Signale gesprochen. Es handelt sich nämlich in der Tat nur um einen scheinbaren Umsatz, wie die Ergebnisse der Abluftuntersuchungen mittels GC/MS – Technik zeigten. Die identifizierten Produkte ihrerseits hatten in der Regel deutlich niedrigere Responsefaktoren als die Ausgangssubstanz, so daß am FID eine Abnahme der Meßsignale beobachtet wurde. Diese Abnahme fällt immer dann am stärksten aus, wenn die Ausgangssubstanz im Zulauf der Anlage einen hohen und die Produkte einen sehr kleinen Responsefaktor bezogen auf das Kalibriergas Propan haben. Dies konnte in den Versuchen mit Pentan (Responsefaktor = 1) und Toluol (Responsefaktor = 0,97) beobachtet werden. Dem hingegen wurde bei Benzaldehyd eine Zunahme der FID – Signale bei längeren

Verweilzeiten gefunden. Da anhand der GC/MS – Analysen aber eindeutig die Konzentration von Benzaldehyd mit der Verweilzeit abnahm, kann dies nur bedeuten, daß gebildete Zwischenprodukte höhere Responsefaktoren haben, als Benzaldehyd (Responsefaktor = 0,9). Dies war zum einen Benzol (Responsefaktor = 1). Die Zunahme von Benzol in den Versuchen mit Benzaldehyd ist ein wichtiges Indiz dafür, warum die Änderung des relativen FID – Signals ein Maximum durchläuft.

Der Unterschied der Responsefaktoren zwischen den Ausgangsstoffen zu den Produkten ist jedoch nicht ausreichend, um die gemessene starke Änderung des relativen FID – Signal zu begründen. Dies legt die Vermutung nahe, daß weitere Stoffe gebildet werden, die mit den zur Verfügung stehenden Analysetechniken nicht nachgewiesen werden konnten. Ferner war es nicht möglich, alle Peaks in den erhaltenen GC/MS – Chromatogrammen auszuwerten oder ihnen eindeutig eine Substanz zuzuordnen. Tatsächlich wurde weitgehend auf die Methoden zurückgegriffen, die in den Versuchen an der RABA Bassum ausreichend validiert waren. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Summe aus den Konzentrationen der Produkte stets deutlich kleiner war, als die Kohlenstoffkonzentration im Zulauf des Aggregates. Dies weist darauf hin, daß wichtige Hauptprodukte der photooxidativen Prozesse mit der hier verwendeten Analysetechnik überhaupt nicht erfaßt wurden, so daß eine Bilanzierung anhand der Daten nicht möglich war. Aus der Literatur ist zu entnehmen [30,31], daß dies vor allem Formaldehyd und Ameisensäure sind. Beide Stoffe konnten mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Analysetechniken nicht nachgewiesen werden. Beide haben einen sehr kleinen Responsefaktor: Ameisensäure (0,054) und Formaldehyd (0,3). Da mit fortschreitender Oxidation bei höheren Verweilzeiten ihre Konzentration vermutlich stark ansteigt, erklärt dies die z.T. starke Abnahme des FID – Signals. Diese Annahmen werden gestützt durch die Ergebnisse aus den Versuchen mit Aceton, welches seinerseits bereits einen kleinen Responsefaktor (0,7) hat. In diesen Versuchen zeigte sich nämlich, daß die maximale Änderung des relativen FID - Signals deutlich geringer ausfiel, als bei den Versuchen mit Pentan und Toluol. Die Änderung der Responsefaktoren zwischen den Produkten zu Aceton konnte nicht so stark ausfallen, wie bei den anderen beiden Stoffen. Dies wird noch einmal deutlich in der folgenden Abbildung, in der die Änderung der relativen FID – Signale in Abhängigkeit von der Strahlerleistung aufgetragen wurden.



**Abb. 37 Vergleich der relativen FID – Signale der Stoffe Limonen, Toluol, Aceton und Pentan als Funktion der Strahlerleistung**

Während die Änderung der relativen FID - Signale für Limonen annähernd Null ist, was an der Partikelbildung unter Einwirkung des UV – Lichts liegt, zeigen die linearen Regressionen durch die Meßwerte der anderen drei Stoffe unterschiedlich starke Steigungen, die als Indikator für ihre Stabilität gegenüber der Photooxidation gelten kann. Demnach gelingt die Photooxidation von Pentan bereits bei geringen Leistungen und damit mit geringen Konzentrationen an Oxidantien. Die entstehenden Produkte der unvollständig verlaufenden Verbrennung haben jedoch höhere Responsefaktoren, als diejenigen, die bei der im Technikum maximal einzustellenden Verweilzeit aus Toluol entstehen. Denn die Regression aus den Meßpunkten von Toluol hat eine größere Steigung. Da die ersten drei Meßpunkte aus der photooxidativen Behandlung von Pentan über denen von Toluol liegen, läßt sich ableiten, daß Toluol eine höhere Stabilität gegenüber den Photooxidantien als Pentan hat. Die Regression der Meßwerte von Aceton schließlich weist eine geringere Steigung auf, als die der beiden Stoffe Toluol und Pentan. Dies ist mit Blick auf den Responsefaktor von Aceton (0,7) leicht zu verstehen, ist doch die Differenz der Responsefaktoren zwischen Aceton zu seinen Photooxidationsprodukten geringer, als dies in den Versuchen mit Toluol und Pentan beobachtet wurde.

Diese Ergebnisse sind bedeutend für die Auslegung eines Photooxidationsaggregates in technischen Maßstab einerseits und für die Meßtechnik an einer solchen Abgasreinigung und der Bewertung von Analysendaten andererseits. Die Ergebnisse der Versuche mit Benzaldehyd zeigen, daß eine größere Verweilzeit nicht zwangsläufig zu niedrigeren FID – Meßwerten führen muß. Das FID – Meßverfahren ist bei der Bewertung der Leistung einer Abgasreinigung Stand der Technik. Vorschriften zur Luftreinhaltung legen in der Regel Emissionsgrenzwerte fest, deren Grundlage sich auf diese Meßtechnik bezieht. Im Falle der technischen Auslegung einer

Photooxidationsanlage wäre es daher erforderlich, bereits in Vorversuchen auszuschließen, daß im Verlauf der fortschreitenden Photooxidation von organischen Stoffen Substanzen entstehen, die zu höheren Meßsignalen am FID führen. Ferner gelingt es nicht zwangsläufig, bestimmte FID – Werte in einem so behandelten Abgas zu erreichen, indem der Volumenstrom durch die Aggregate verkleinert und damit die Verweilzeit verlängert wird.

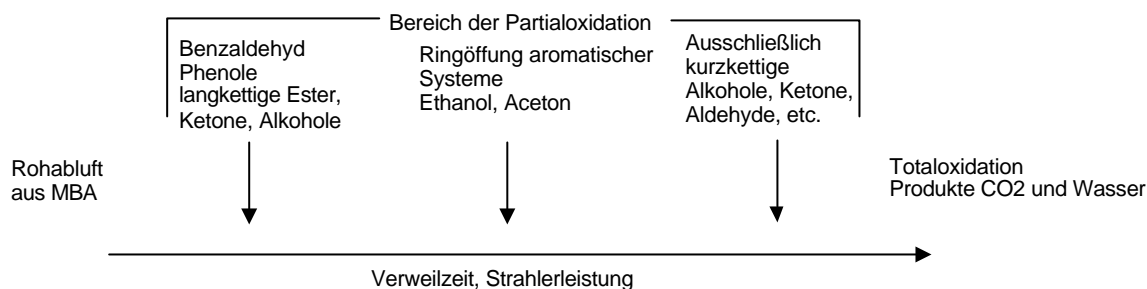
Die in der Regel angewendete FID – Meßtechnik, zur Festlegung der Leistung, bzw. Emissionsminderung einer Abgasreinigung, ist für eine solche Anlage streng genommen nicht geeignet. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß in keinem Fall eine Minderung der Emission von TOC stattfand, sondern vielmehr nur eine Änderung der Signalstärke am FID aus den oben diskutierten Gründen. Ferner muß beachtet werden, daß die toxikologische Bewertung der entstehenden Stoffe, z.B. gemäß TA Luft, eine andere ist, als die der Stoffe im Zulauf. In den Versuchen wurde gezeigt, daß infolge der Photooxidation Stoffe entstehen, deren toxisches Potential höher war, als das der zugeführten Substanzen. So ist Aceton beispielsweise in der TA Luft den relativ schadlosen Stoffen der Klasse III zugeordnet. Demgegenüber führt die toxikologische Bewertung von Acetaldehyd und Ameisensäure dazu, daß sie der Klasse I der TA Luft zugeordnet sind. Formaldehyd steht sogar im Verdacht Krebs zu erzeugen und Benzol ist als krebserzeugend (TA Luft Klasse 2.3) klassifiziert. Zur Bewertung des Emissionsverhaltens einer Photooxidation wäre es demnach notwendig, sehr umfangreiche Analysen anzufertigen, um die Risiken solcher Anlagen einschätzen zu können. Dies wird aus Kostengründen wohl in der Technik nicht durchzusetzen sein.

## **5.7 Ergebnisse aus den Laborversuchen**

### **5.7.1 Einfluß der Kieselgeladsorber auf den Prozeß der Photooxidation**

Die Auswertung der GC/MS – Analysen, die in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurden, zeigen vor allem einen Durchbruch von polaren Zwischenprodukten. Die Zunahme von kurzkettigen, polaren Verbindungen ist signifikant. Demgegenüber werden z.B. die MBA relevanten BTEX - Aromaten deutlich reduziert. Diese Ergebnisse sind Folge der im Aggregat unvollständig ablaufenden Oxidationen. Ursache hierfür sind zu kurze Verweilzeiten in der Reaktionszone. Da Aktivkohle als unpolarer Adsorber unpolare Substanzen besser adsorbiert als polare, kommt es zur Konkurrenz zwischen anoxidierten Stoffen und unpolaren Substanzen. Als Folge desorbieren die polaren Stoffe von der Aktivkohle. Da bei der momentanen Anordnung kein weiterer Oxidationsschritt folgt, treten die unvollständig umgesetzten organischen Komponenten aus dem Kanal aus.



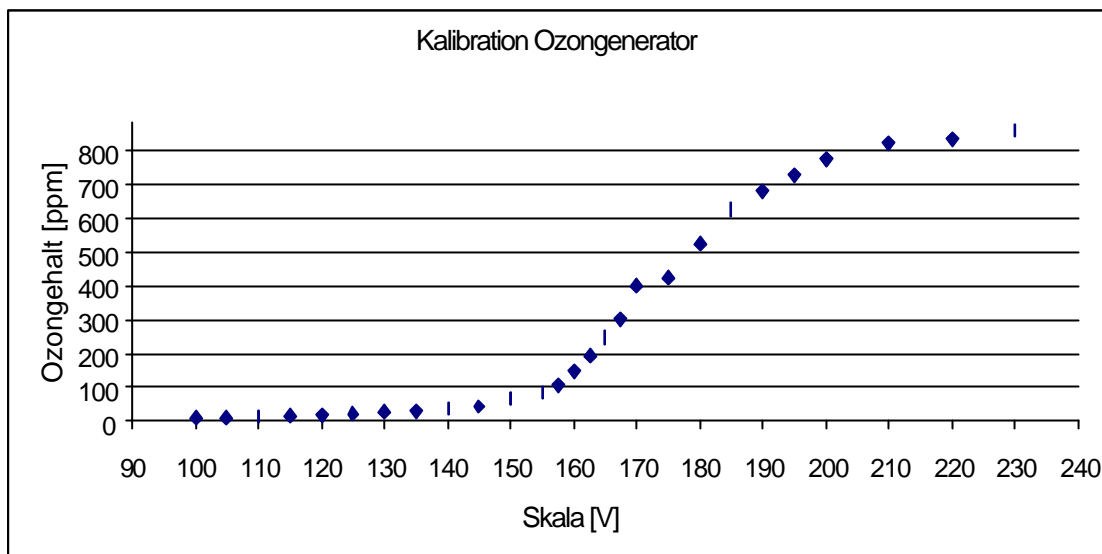


**Abb. 38** Einfluß von Verweilzeit und Lichtleistung auf das Produktspektrum der Oxidation von Schadstoffen (schematisch)

Mit dem Ziel, das Verfahren der Photooxidation als eigenständige Abluftreinigung an MBA zu betreiben, muß es gelingen, auch die polaren Zwischenprodukte im Aggregat weiter zu oxidieren und damit eine Totaloxidation zu erreichen. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit dieser Abluftreinigungsmethode, ist es jedoch sinnvoll, die Lichtleistung und damit die Betriebskosten nicht weiter zu erhöhen. Es sind daher andere Ansätze zur Optimierung zu suchen. Daher wurden im System nicht nur unpolare Adsorber, sondern auch polare eingesetzt und diese im Lichtfeld so positioniert, daß nicht nur eine Erhöhung der Verweilzeit der polaren Spezies, sondern auch ihre Aufkonzentrierung erfolgte. Durch diese Konzentrationserhöhung soll so die lokale Umsetzung durch die im Reaktor anwesenden Oxidantien gesteigert werden. Während der Versuche an der RABA Bassum konnte dies aber infolge der Konzentrationsschwankungen im Zulauf der Anlage anhand einzelner partialoxidierte Stoffe nicht nachgewiesen werden, obgleich die Abnahme des FID – Signals bei den Versuchen mit Kieselgel stärker ausfiel, als ohne die zusätzlichen Adsorber. Für Versuche im Technikum hätten relativ große Mengen an Adsorbermaterial eingesetzt werden müssen. Aus diesem Grunde war es sinnvoller, die folgenden Versuche an einer kleinen Laboranlage durchzuführen, an der brauchbare Ergebnisse schneller und mit geringeren Materialaufwand zu erzielen waren. Als organische Substanz im Zulauf des Reaktors wurde Methoxypropylacetate (MPA) eingesetzt, das besonders gut mit dem photooxidativen Verfahren aus Abluft zu entfernen ist [74].

### 5.7.2 Messung der Ozonkonzentration im Laborreaktor

Mit einem Ozonmeßgerät des Typs MLU 450 der Fa. MLU Analysenmeßtechnik, wurde der Ozongenerator S 2 Kom.Nr. OZ596 der Firma Argentox kalibriert. Im Bereich von 50 ppm bis 300 ppm wurden die Meßergebnisse des MLU 450 mit Drägerröhrchen überprüft. Die Ergebnisse beider Messungen stimmten im Rahmen der Standardabweichung der Drägerröhrchen ( $\pm 10\text{--}15\%$ ) überein [75]. Außerdem wurde die Ozoneerzeugung durch die UV – Strahler im Laborreaktor untersucht und die Ergebnisse mit Drägerröhrchen überprüft. Die Strahler erzeugen bei einer Verweilzeit von  $\tau = 40$  Sekunden im Reaktor 80 ppm Ozon. Bei  $\tau = 23$  Sekunden wird etwa die halbe Ozonkonzentration erreicht. Ozon kann zudem extern im Ozongenerator erzeugt und in den Reaktor gegeben werden.



**Abb. 39** Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der eingestellten Spannung am Ozongenerator

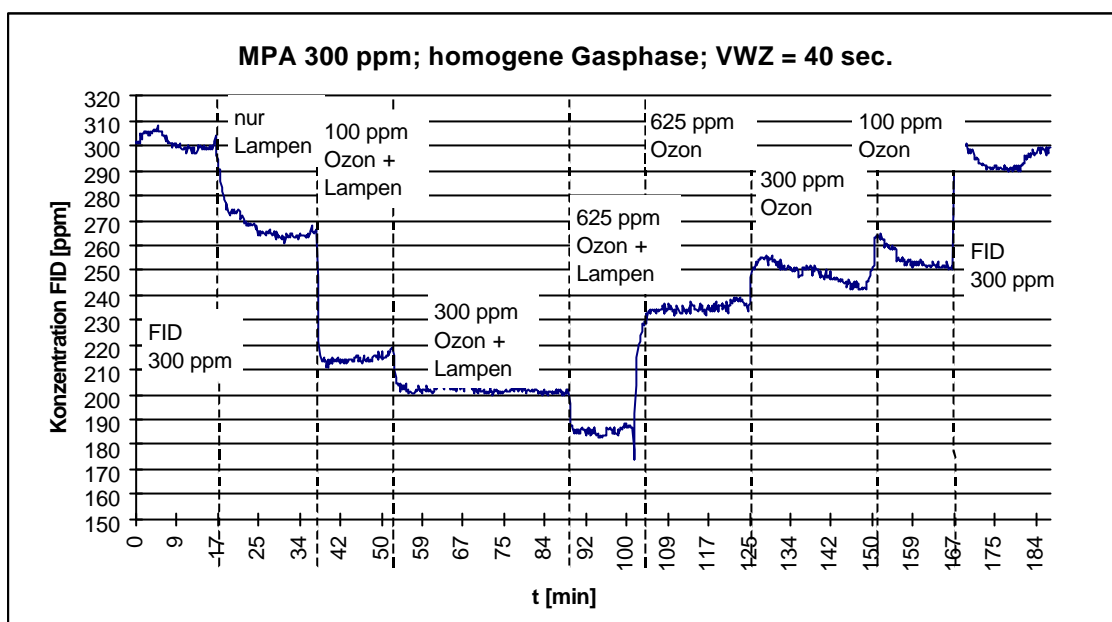
### 5.7.3 Photooxidativer Abbau von Methoxypropylacetat

Im folgenden werden vier Meßprogramme vorgestellt, bei denen der photooxidative Abbau von Methoxypropylacetat (MPA) untersucht wurde. Eine Übersicht über die Versuche gibt die nachstehende Tabelle.

**Tab. 23** Übersicht der Meßprogramme zum Abbau von MPA

	$C_0$ [ppm]	VWZ ( $\tau$ ) [sec]	Adsorber	Strahler	Strahler +100 ppm $O_3$	Strahler +300 ppm $O_3$	Strahler +625 ppm $O_3$	625 ppm $O_3$	300 ppm $O_3$	100 ppm $O_3$
MR1	300	23	Nein	+	+	+	+	+	+	+
MR2	300	40	Nein	+	+	+	+	+	+	+
MR3	300	23	Kieselgel	+	+	+	+	+	+	+
MR4	300	40	Kieselgel	+	+	+	+	+	+	+

Für alle Versuche ist eine Konzentration im Zulauf von  $C_0 = 300$  ppm (FID) an MPA eingestellt worden. Die mittlere Verweilzeit im Reaktor betrug jeweils 23sec bzw. 40sec. Bei diesen Versuchen wurde die Abhängigkeit des Umsatzes der Schadstoffe von der Ozonkonzentration untersucht. Ferner wurde Kieselgel mit einer Oberfläche von 500 m<sup>2</sup>/g als Adsorber am Reaktorausgang eingesetzt, um Aussagen über den Einfluß von Kieselgel auf die Oxidationsreaktionen zu erhalten. Der Reaktionsverlauf ist mit einem FID, CO<sub>2</sub> - und CO - Meßgerät beobachtet worden. Die folgende Abbildung zeigt die FID – Meßwerte während des Versuchs.



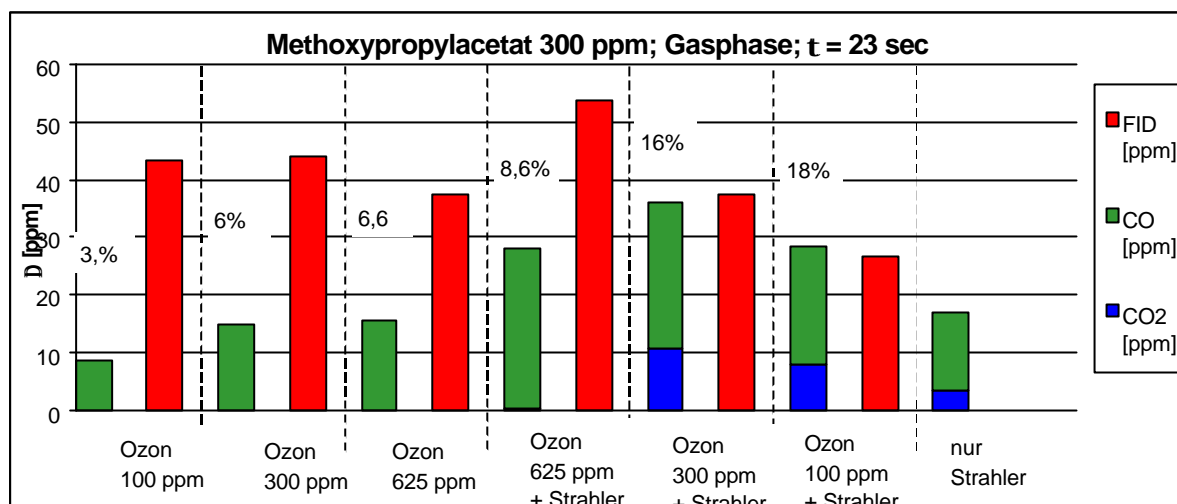
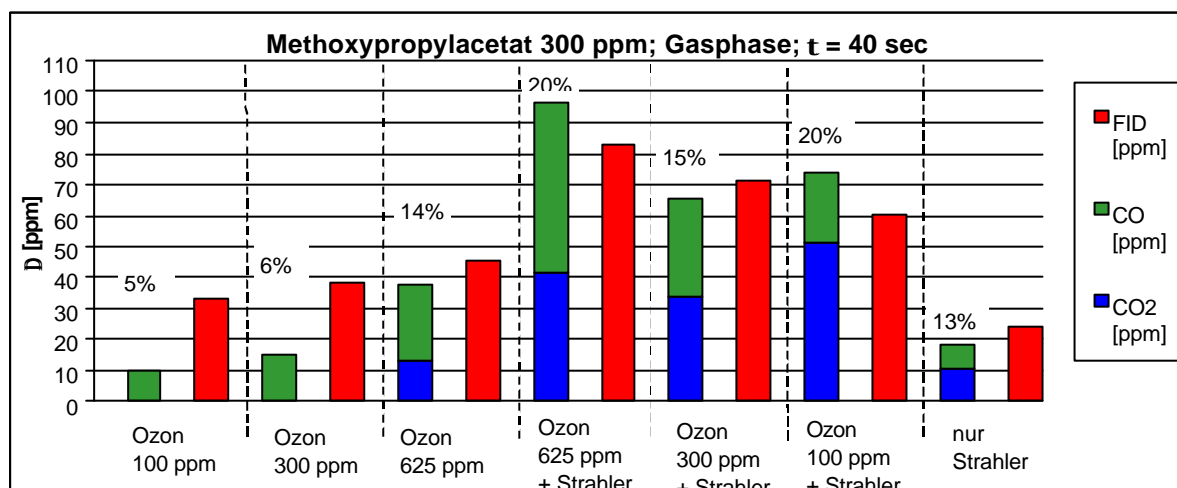
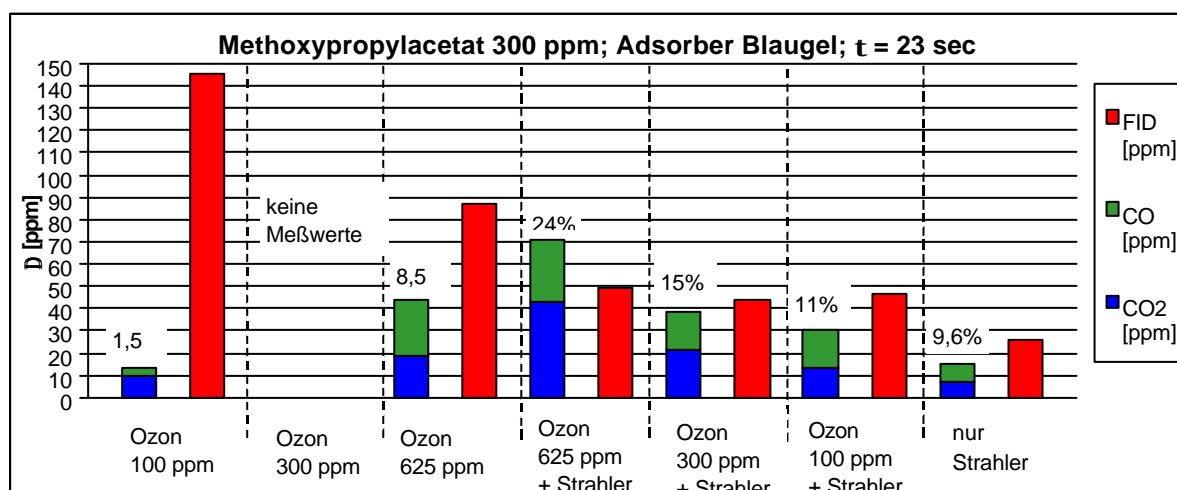
**Abb. 40** Exemplarische Darstellung eines Meßprotokolls

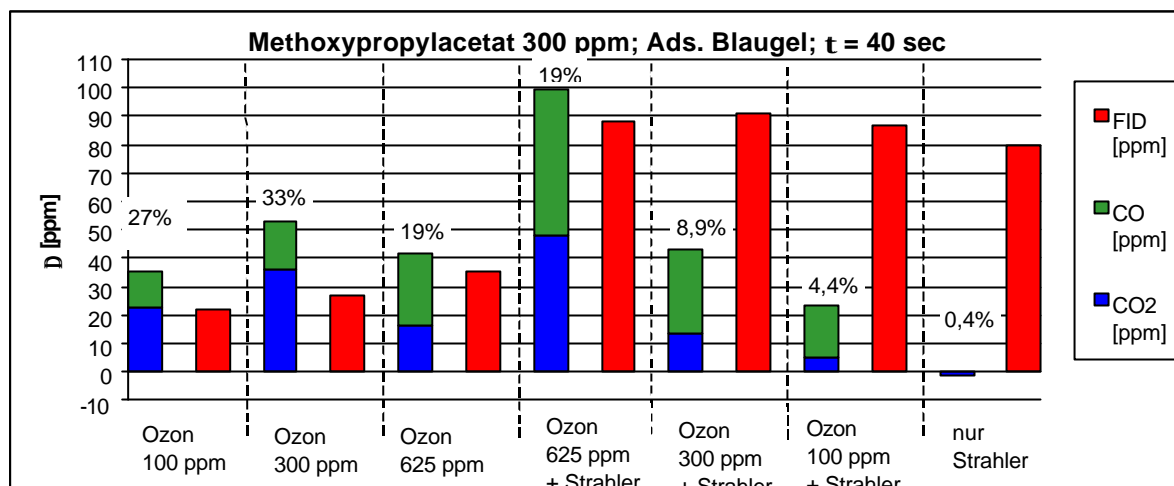
In Abbildung 40 ist die Konzentration von MPA in ppm als Funktion der Zeit dargestellt. Nachdem die Strahler eingeschaltet wurden, sinkt der TOC im Reaktor um 35 ppm auf ca. 265 ppm. Nun wurden zusätzlich 100 ppm Ozon im Ozongenerator erzeugt und in den Reaktor gegeben. Der TOC sinkt abermals, nun um 53 ppm auf 212 ppm. Durch weitere Erhöhungen der extern erzeugte Ozonmenge auf 300, bzw. 625 ppm konnten erwartungsgemäß erneut Umsatzsteigerungen erreicht werden. Das FID – Signal fällt auf 200 ppm, bzw. 188 ppm.

Darauf wurden die Strahler ausgeschaltet und die Konzentration von extern erzeugtem Ozon in den selben Stufen wie im ersten Teil der Meßreihe wieder verringert. Die am Reaktorausgang gemessene MPA – Konzentration steigt wieder an, bis der  $C_0$  – Wert (FID) von 300 ppm erreicht wird.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß alle Meßwerte der Versuche mit eingeschalteten UV – Lampen deutlich unterhalb derjenigen liegen, bei denen Ozon im Generator erzeugt und die Strahler nicht eingeschaltet wurden. Dieser Befund beweist, daß die hochreaktiven  $O(^1D)$  – Spezies den maßgeblichen Anteil an den photooxidativen Prozessen haben. Als vorteilhaft erweist sich hierbei vor allem die externe Ozonerzeugung.

Der Abnahme an MPA steht nun erstmals in dieser Arbeit die Zunahme von CO und CO<sub>2</sub> gegenüber. Bei der Totaloxidation ist die Summe aus der CO – und der CO<sub>2</sub> – Menge gleich der Abnahme der organischen Kohlenstoffkonzentration. Ein Molekül Methoxypropylacetat (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>) ergibt bei vollständiger Verbrennung 6 Moleküle CO bzw. CO<sub>2</sub>. Die folgenden Abbildungen zeigen das Ergebnis dieser Bilanzen. Die Angabe über den CO/CO<sub>2</sub> – Säulen gibt an, wieviel Prozent der rechnerisch zu ermittelnden Kohlenstoffmenge bei Totaloxidation als CO und CO<sub>2</sub> gefunden wurde.

Abb. 41 Gegenüberstellung der FID- Werte, denen der CO<sub>2</sub>- und CO – Werte aus Meßreihe 1Abb. 42 Gegenüberstellung der FID- Werte, denen der CO<sub>2</sub>- und CO – Werte aus Meßreihe 2Abb. 43 Gegenüberstellung der FID- Werte, denen der CO<sub>2</sub>- und CO – Werte aus Meßreihe 3



**Abb. 44** Gegenüberstellung der FID- Werte, denen der CO<sub>2</sub>- und CO – Werte aus Meßreihe 4

Wie die Ergebnisse zeigen, lag die Summe der CO – und CO<sub>2</sub> – Menge stets deutlich niedriger, als dies bei einer Totaloxidation von MPA der Fall wäre. Die Oxidation von MPA durch die Oxidantien im Reaktor verläuft nur partiell. Es entstehen während der Reaktion aus MPA weitere organische Verbindungen. Dem FID – Signal liegt also nicht nur die Restkonzentration MPA zugrunde, sondern auch partiell oxidierte Zwischenprodukte. Grundsätzlich ist festzustellen, daß hohe Verweilzeiten und hohe Konzentrationen an Ozon die besten Ergebnisse erbringen. So wurden bei 40 sec Verweilzeit und 625 ppm Ozon im Zulauf plus eingeschalteten Strahlern 40% Umsatz am FID gemessen und 19 % der Kohlenstoffbilanz durch die Messungen von CO und CO<sub>2</sub> nachgewiesen. Mit steigender Ozon – Konzentration steigt auch der Anteil an CO im Reingas. Da im Labor aber mit deutlich höheren Ozon – Konzentrationen gearbeitet wurde als im Technikum oder an der RABA Bassum, konnte in diesen Versuchen überhaupt die Totaloxidation von organischen Molekülen zu CO und CO<sub>2</sub> beobachtet werden.

Bemerkenswert bei dieser Beobachtung ist allerdings folgender Sachverhalt: aus der Literatur ist bekannt, daß Ozon in der Atmosphärenchemie nur mit ungesättigten organischen Verbindungen reagiert. Die Bildung von Ozon im Ozongenerator verläuft im Ozongenerator über eine stille elektrische Entladung. Es kann davon ausgegangen werden, daß durch diese Form des Energieeintrags ebenfalls O(<sup>1</sup>D) – Radikale entstehen, die dann ihrerseits mit Luftsauerstoff zu O<sub>3</sub> reagieren. Auf Grund der enorm hohen Reaktivität der O(<sup>1</sup>D) – Spezies ist es jedoch unwahrscheinlich, daß nennenswerte Konzentrationen der Sauerstoffradikale aus dem Ozongenerator durch die Schlauchleitungen bis in den Reaktor gelangen. Da aber auch in den Versuchen ohne UV – Licht nicht nur ein scheinbarer Umsatz infolge sich ändernder Responsefaktoren beobachtet werden konnte, sondern auch eine geringe Mineralisierung von organischen Abluftinhaltsstoffen, ist zwangsläufig davon auszugehen, daß ein weiterer Mechanismus in diesen Reaktionen eine Rolle spielt.

## 5.8 Oxidation von ungesättigten organischen Verbindungen mit Ozon

### 5.8.1 Ursache der Partikelbildung unter Einwirkung von UV – Licht und Maßnahmen zur Problembeseitigung

Während der Versuche an der RABA Bassum wurde beobachtet, daß es infolge der photooxidativen Behandlung der Abluft aus MBA zu einer Partikelbildung im Reaktionskanal kam. Durch intensive Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß hierfür z.B. das Limonen in der Abluft verantwortlich waren. Ursache für die Bildung von Polymeren ist die Kohlenstoffdoppelbindung im Molekül. Um diesen Sachverhalt eingehender zu studieren, sind daher Versuche durchgeführt worden, bei denen ein organischer Stoff eingesetzt wurde, von dem die Bildung von Polymeren unter Einwirkung von UV – Licht bekannt ist. Dieser Stoff war Styrol. Styrol läßt sich ohne Initiator durch UV-Bestrahlung polymerisieren. In der Literatur [76,77] gilt die Bildung von Radikalen über einen angeregten Singulettzustand der Styrolmoleküle als gesichert, der in einen Triplettzustand übergeht und dann durch Reaktion mit einem nicht angeregtem Monomer ein Monoradikal bildet. Es bilden sich zunächst Cycloadditionsprodukte, hauptsächlich Di- und Trimere durch (2+2)- und (2+4)-Cycloadditionen, die dann weiter polymerisieren.

Sowohl Monostyrol als auch Polystyrol absorbieren UV-Strahlung unterhalb von 290nm. Das Absorptionsmaximum für Polystyrol liegt etwa bei 260nm. Die Veränderungen des Polystyrols, die durch UV-Licht verursacht werden und als gelbliche Verfärbungen des Polystyrols sichtbar sind, werden auf Absorption im kurzwelligen Bereich zurückgeführt. Hierbei werden Elektronen der Phenylringe angeregt, von denen die meisten ohne Auswirkung auf die Polystyrolkette durch Energieabgabe wieder in den Grundzustand zurückfallen. Allerdings können auch Kettenspaltung und Vernetzungsreaktionen auftreten, bei denen Wasserstoff durch Rekombination von Wasserstoffradikalen entsteht [78]. Unter dem Einfluß von Sauerstoff werden die Ketten oxidativ gespalten, demgegenüber treten in Abwesenheit von Sauerstoff überwiegend Kettenvernetzung auf [69]. Während Polystyrol unter Sauerstoffausschluß hergestellt weiß ist, wird es bei Anwesenheit von Luft, bzw. Sauerstoff gelb. Tatsächlich konnte bereits in ersten Versuchen beobachtet werden, daß bei der Photooxidation von styrolhaltiger Abluft eine starke Partikelbildung stattfand. Durch GC/MS – Analysen dieses festen Stoffes konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß es sich um Polystyrol handelte, daß aus dem Styrol in der Abluft bei UV - Bestrahlung in der Gasphase entstand.

Der Ansatzpunkt zur Verhinderung der Polymerisation war eine Änderung im Konzept der Aggregate, nämlich bereits vor dem Eintritt in den Reaktionskanal die Fähigkeit des Styrolmoleküls zu unterbinden, an der terminalen Doppelbindung zu polymerisieren. Die Versuche, die hierzu stattgefunden haben werden im folgenden diskutiert.

### 5.8.2 Ergebnisse aus den Versuchen an der Laboranlage

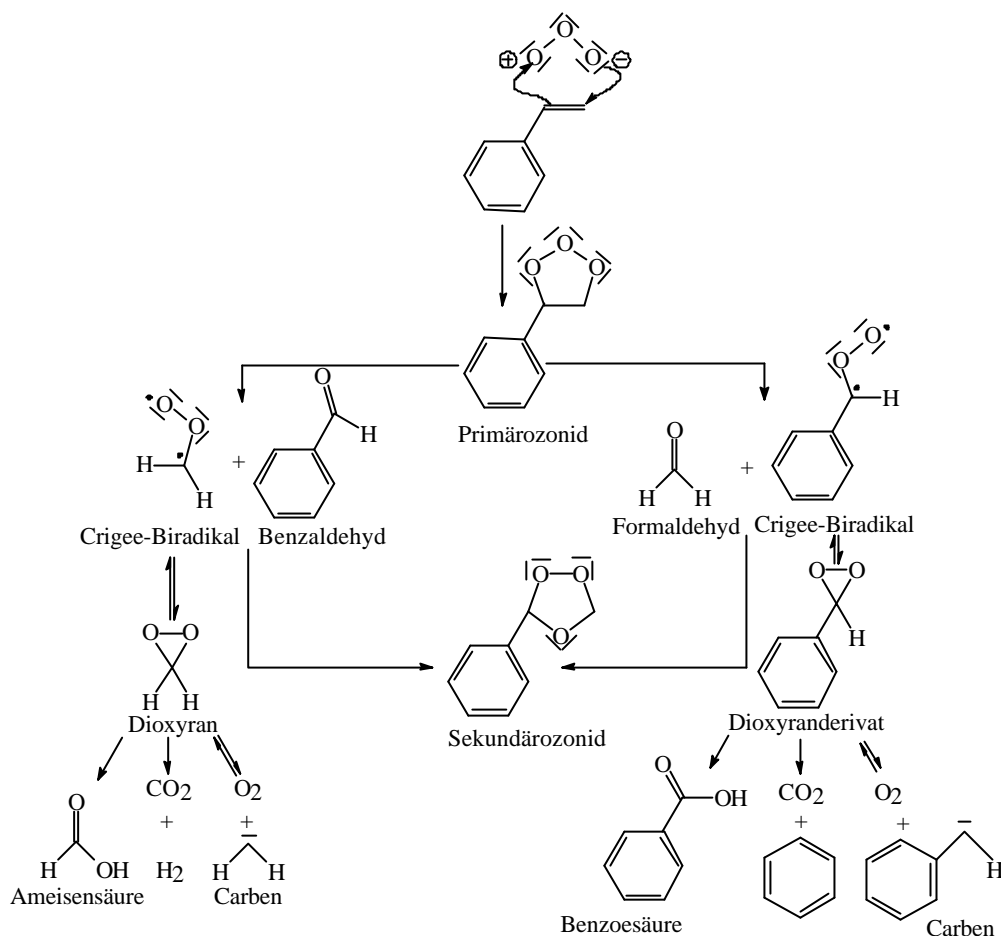
In der Laboranlage wurden im Zulauf drei Styrolkonzentrationen eingestellt und Ozon zugegeben. Die Ozonkonzentration wurde bei jeder Anfangskonzentration an Styrol variiert. Die Analytik bestand bei diesem ersten Versuch ausschließlich aus einem CO<sub>2</sub> - Analysator, der am Reaktorausgang angeschlossen war.

**Tab. 24 Übersicht über die Versuche mit Styrol und extern erzeugtem Ozon**

	Konz. Styrol [ppm]	Konz. Ozon [ppm]	Konz. CO <sub>2</sub> [ppm]	VWZ [s]
1.	150	90	60	42
	230	90	70	37
	480	90	64	31
2.	150	420	115	42
	230	420	165	37
	480	420	210	31
3.	150	790	125	42
	230	790	190	37
	480	790	290	31

Wie den Meßwerten zu entnehmen ist, steigt die Kohlendioxidkonzentration am Reaktorausgang infolge der jeweiligen Erhöhung der Ozonkonzentration an. Es findet also eine Reaktion des Styrols mit Ozon in der Gasphase statt. Es wurde ferner eine CO<sub>2</sub> - Bildung gefunden, die abhängig von der Anfangskonzentration an Styrol war. Ausnahme hierbei stellt der erste Versuch dar, bei dem Ozon im Unterschuß vorhanden war.

Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß Ozon zunächst nur mit den terminalen Kohlenstoffatomen des Styrolmoleküls reagiert. Hierbei kann es zu einer Abspaltung des endständigen Kohlenstoffatoms als CO<sub>2</sub> kommen. Die folgende Abbildung zeigt den postulierten Abbau von Styrol durch die Reaktion mit Ozon in der Gasphase.



**Abb. 45** Abbau von Styrol durch Reaktion mit Ozon in der Gasphase [79]

Bei dieser Partialoxidation von Styrol entstehen Benzaldehyd und Benzoessäure als Hauptprodukte. Der endständige Kohlenstoff wird als Formaldehyd, Ameisensäure oder Kohlendioxid abgespalten. Verfolgt man den rechten Reaktionspfad weiter, kommt es zu einer weiteren Decarboxilierung und der Bildung von Benzol. Indiz für die Brauchbarkeit des Mechanismus ist die Beobachtung, daß trotz Ozonüberschuß die Bildung von Kohlendioxid die eingestellte Anfangskonzentration an Styrol nicht erreicht. Es muß also in anderen, nicht CO<sub>2</sub> – erzeugenden Reaktionen Ozon verbraucht werden. Dies wäre dem vorgeschlagenen Mechanismus zu Folge die Bildung von Ameisensäure und Formaldehyd.

### 5.8.3 Validierung des Reaktionsmechanismus mittels GC/MS – Analysen

Zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus wurden GC/MS –Analysen von der Abluft des Reaktors durchgeführt. Hierzu wurde im Zulauf der Laboranlage eine Konzentration von 50 ppm Styrol eingestellt und 150 ppm Ozon zudosiert. Am Reaktorausgang sind 200 ml der Prozeßluft durch ein mit Tenax gefülltes Probenröhrchen gezogen worden. Die Analyse dieser Abluftprobe ergab folgendes Chromatogramm.



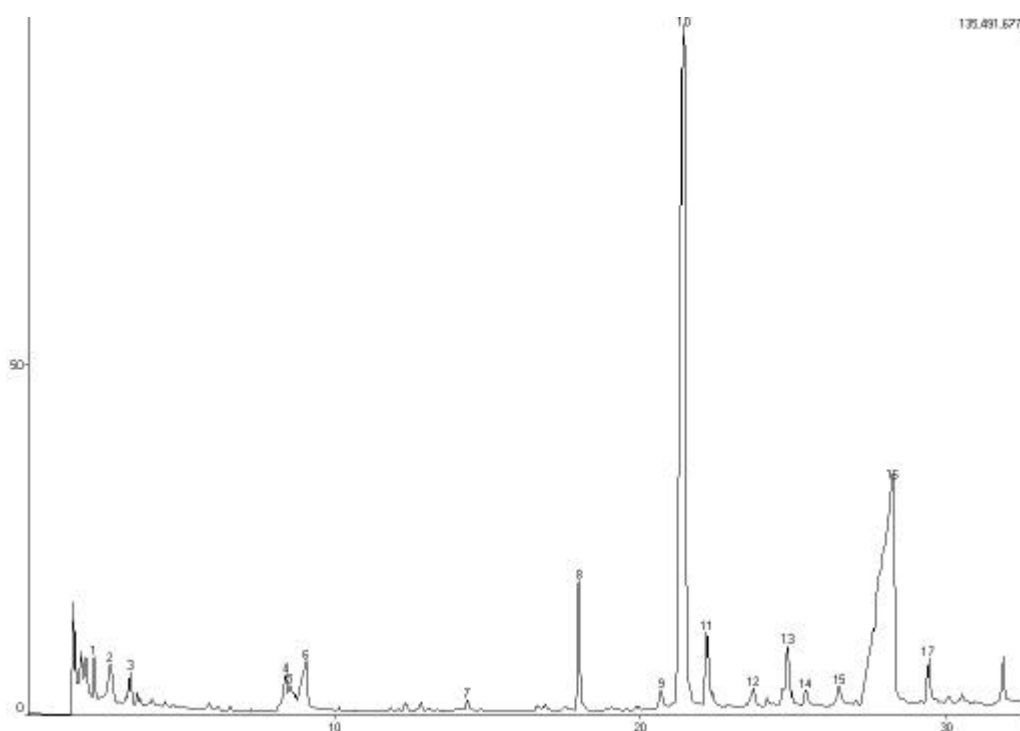


Abb. 46 Chromatogramm der untersuchten Abluftprobe

Tab. 25 Substanzidentifikation aus Abbildung X

Peaknr.	Substanz
1	Acetaldehyd
2	Isobutan
3	Aceton
4	Benzol
5	n.B.
6	Essigsäure
7	n.B.
8	Styrol
9	Hexansäure

Peaknr.	Substanz
10	Benzaldehyd
11	2-ethyl, 1-Hexanol
12	Benzylalkohol
13	Acetophenon
14	p-hydroxy-Benzaldehyd
15	Octansäure
16	Benzoessäure
17	Nonansäure

Benzoessäure und Benzaldehyd wurden in den Analysen als Hauptkomponenten gefunden. Die noch vorhandene Styrolkonzentration am Reaktorausgang ist gering. Die Annahme, daß diese beiden Substanzen die Hauptprodukte der Reaktion von Styrol mit Ozon sind, wurde durch diese Analysen bestätigt. Neben diesen beiden Produkten der

Oxidation, wird auch Benzol gefunden, das direkt durch Umlagerung und Decarboxylierung des Crigee – Biradikals entstehen kann. Die außerdem erwarteten Produkte Formaldehyd und Ameisensäure sind nicht aufgeführt. Formaldehyd kann mit der hier verwendeten Analysentechnik nicht, Ameisensäure nur unsicher nachgewiesen werden.

Des weiteren wurde Benzol nachgewiesen, das auf zwei Reaktionswegen entsteht. Zum einen kann Benzol infolge einer Umlagerungsreaktion im oben gezeigten Mechanismus aus dem Primärozonid hervorgehen. Zum anderen wird es gebildet, indem die Hauptprodukte der Primäroxidation Benzaldehyd und Benzoesäure mit Ozon unter Decarboxylierung weiterreagieren. Welchen Anteil diese beiden Reaktionen an der Benzolentstehung haben, wird im nächsten Kapitel genauer besprochen. Neben diesen Stoffen wurde z.B. Nonansäure und Octansäure, aber auch Aceton als Produkt weiterer Reaktionen gefunden. Diese Stoffe besitzen keine aromatischen Eigenschaften. Die Entstehung dieser Verbindungen durch die Oxidation eines Aromaten mit Ozon in der Gasphase ist besonders bemerkenswert, da dadurch nachgewiesen wurde, daß es mit der Photooxidation gelingt, auch chemisch sehr stabile aromatischen Systeme unter Ringöffnung zu oxidieren.

Diese Beobachtungen zeigen, daß es durch eine Voroxidation des Styrols mit Ozon gelingt, eine Polymerisation im weiteren Verlauf des Verfahrens zu verhindern, denn die Produkte der Voroxidation können unter Einwirkung von UV – Licht nicht mehr in der Form polymerisieren.

#### 5.8.4 Untersuchung der Wirksamkeit der Voroxidation von Styrol mit Ozon

Die an der Laboranlage erhaltenen Ergebnisse wurden im Technikum überprüft. Hierfür wurden zwei Versuche durchgeführt, bei denen eine Styrolkonzentration von je 50 ppm Styrol im Photooxidationsaggregat eingestellt wurde. Im ersten Versuch ist die styrolhaltige Abluft direkt in das Photooxidationsaggregat geleitet worden. Im zweiten Versuch wurde ein zweiter Kanal zur externen Ozonerzeugung benutzt. Das hier erzeugte Ozon wurde vor dem Lichtfeld in das Photooxidationsaggregat geleitet. Die Gesamtleistung der UV-Strahler ist für beide Versuche gleich, da für den zweiten Versuch die ersten drei POX16/18 – Einschübe aus dem Kanal entfernt wurden. Hierdurch entstand die notwendige Reaktionsstrecke für die Voroxidation des Styrols.

Die Versuchsbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tab. 26 Versuchsparmeter zur Wirksamkeit der Voroxidation von Styrol**

	Versuch 1	Versuch 2
Leistung Ozonkanal	-	864 W
Leistung Reaktionskanal	2016 W	1152 W
Gesamtleistung	2016 W	2016 W
Anfangskonzentration Styrol	50 ppm	50 ppm
VWZ	36 sec.	36 sec.
O <sub>3</sub> – Konzentration	125 ppm	70 ppm + 40 ppm

Die Ozonkonzentration im zweiten Versuch betrug im Reaktionskanal 70 ppm, die zugeführte Konzentration an Ozon aus dem oberen Kanal, das zur Voroxidation genutzt wurde, betrug 40 ppm.

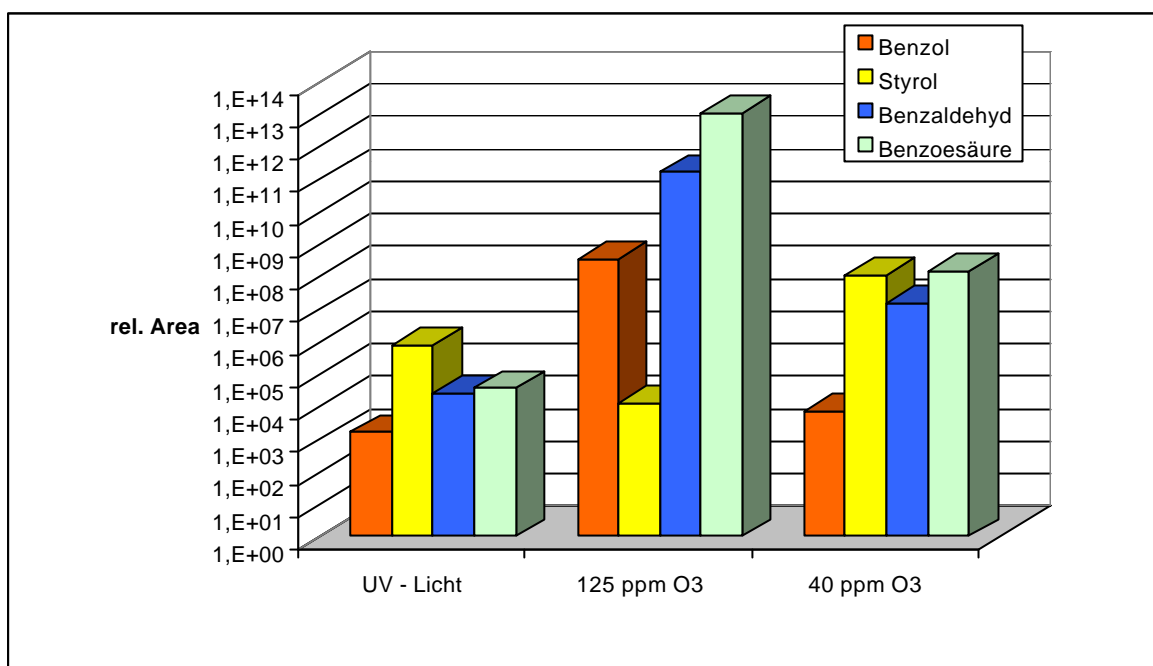
Mit Hilfe eines Streulichtphotometers, das am Ende des Reaktionskanals eingebaut wurde, ist die Partikelkonzentration gemessen worden. Gleichzeitig wurde der TOC am Ende des Reaktionskanals mit einem FID bestimmt.

**Tab. 27 Versuche zur Wirksamkeit einer Voroxidation von Styrol**

Konz. Styrol [ppm]	Partikelkonz. [mg/m <sup>3</sup> ]	TOC C <sub>t</sub> [ppm]	Voroxidation	Geruch
50	0,32	8 – 10	Nein	beißend/starke Rauchbildung
50	0,07	38	Ja	süßlich/keine Rauchbildung
-	0,02	-	-	

Die deutliche Abnahme der gebildeten Partikel von 0,32 mg auf 0,07 mg infolge der vorherigen Oxidation des Styrol mit extern erzeugtem Ozon zeigt die Wirksamkeit der Voroxidation. Die Ursache für die deutlich stärkere Abnahme des TOC ohne Voroxidation ist, daß entstehendes Polystyrol nicht vom FID detektiert wird. Die Abnahme des TOC um 12 ppm im zweiten Versuch liegt, wie die GC/MS - Analysen zeigen, fast ausschließlich daran, daß partialoxidierte Verbindungen entstehen, die kleinere Responsefaktoren als Styrol haben. Bemerkenswert ist die Änderung des Geruches der Abluft. Im zweiten Versuch roch die Abluft aus der Anlage süßlich, nach Marzipan. Dies weist auf die Bildung vom Benzaldehyd hin.

Die Konzentration der Produkte aus dem ersten Oxidationsschritt und die Restkonzentration an Styrol sind in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration im Zulauf in Abbildung 47 dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Konzentrationen dieser Produkte aus den Versuchen ohne Voroxidation dargestellt.



**Abb. 47 Vergleich der Konzentrationen der Hauptprodukte**

Bei 125 ppm Ozonzugabe im Zulauf der Anlage wurden höhere Konzentrationen an Benzaldehyd und Benzoessäure nachgewiesen, als dies bei 40 ppm Ozonzugabe der Fall war. Demgegenüber ist die Restkonzentration an Styrol kleiner. Der gleiche Zusammenhang wurde für die Konzentration von Benzol gefunden, die bei der Zugabe von 125 ppm Ozon deutlich höher liegt, als bei einer Zugabe von 40 ppm Ozon.

### 5.8.5 Einfluß der Verweilzeit und der Ozonkonzentration auf den Abbau von Styrol

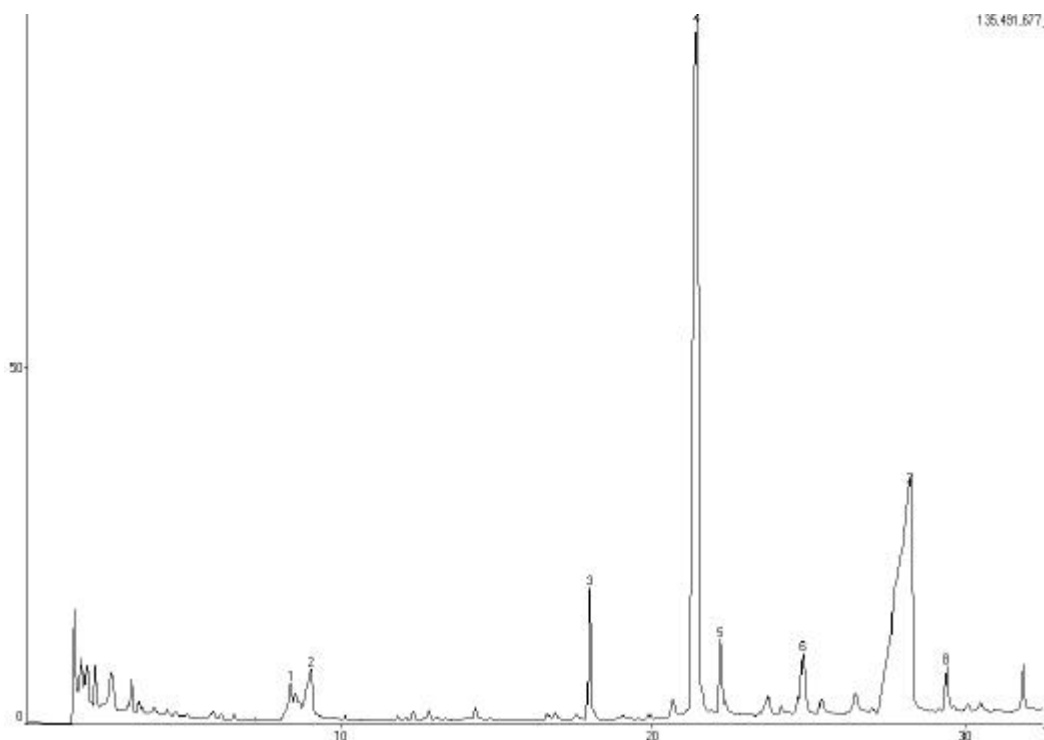
Das Ziel, mit der Photooxidation Styrol zu Kohlendioxid und Wasser zu oxidieren, konnte mit den bisherigen Maßnahmen bei weitem nicht erreicht werden. Daher sind weitere Versuche durchgeführt worden, mit dem Ziel, durch Änderung der Ozonkonzentration und der Verweilzeit Aussagen über den Einfluß der Verweilzeit und der Ozonkonzentration auf die Photooxidation zu erhalten. Hierzu wurde eine konstante Styrolkonzentration in der Laboranlage eingestellt. Anschließend sind vier Versuche durchgeführt worden, bei denen die maßgeblichen Parameter Verweilzeit und Ozonkonzentration jeweils geändert worden sind. Bei jedem Versuch fand im stationären Zustand eine Probenahme mit Tenax statt. Die folgende Tabelle zeigt die Reaktionsbedingungen.

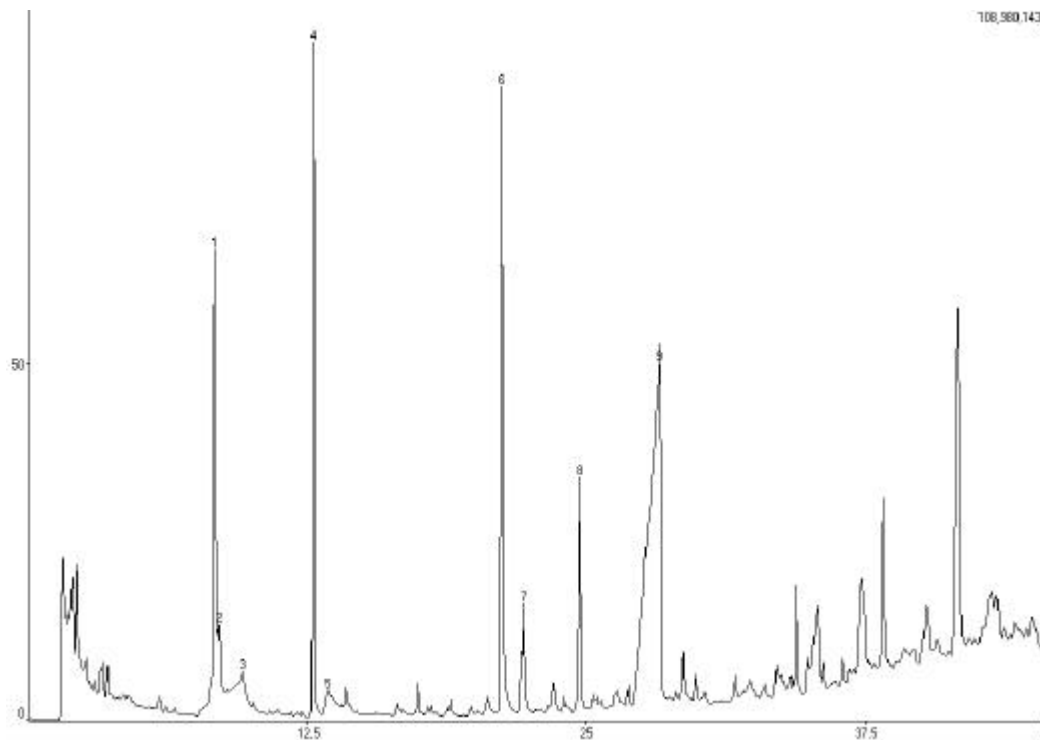
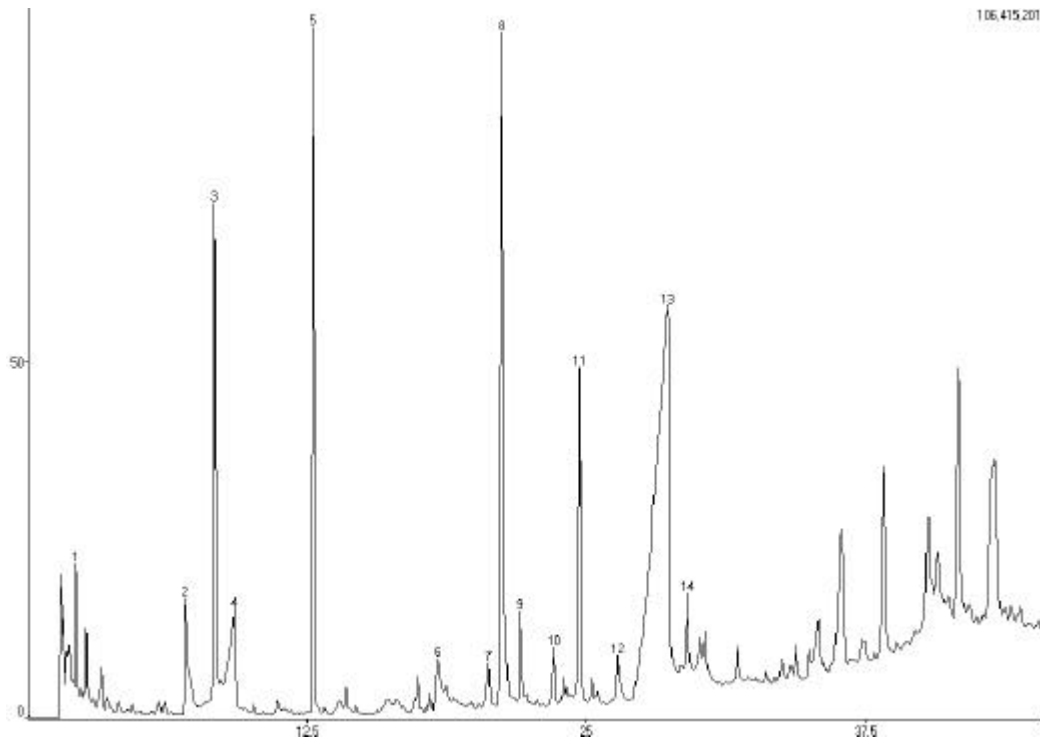
**Tab. 28 Übersicht der Versuche 1 bis 4**

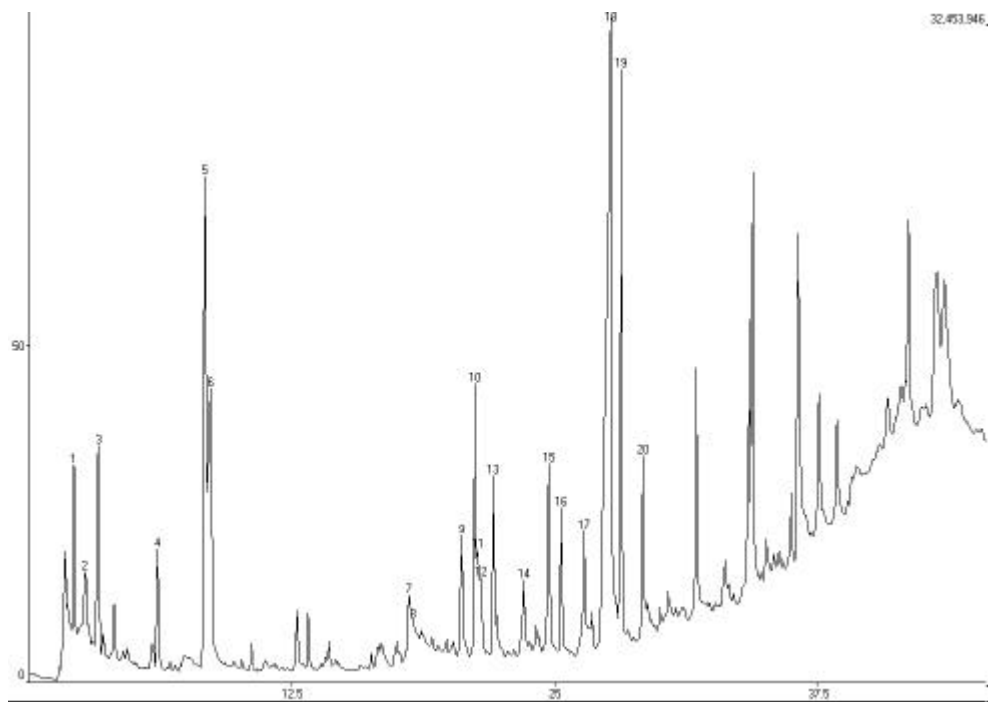
Nr.	Anfangskonzentration Styrol [ppm]	Verweilzeit [sec.]	Ozonkonzentration im Zulauf [ppm]
1	75	30	150
2	87	60	150
3	71	30	500
4	82	60	500

Die während der Versuche gemessene  $\text{CO}_2$  – Konzentration am Reaktorausgang war mit 10-15 ppm bei keinem Versuch signifikant erhöht. Eine Totaloxidation hat trotz hoher Verweilzeit und Ozonkonzentration nicht stattgefunden. In der Auswertung der GC/MS – Analysen der Abluft wurde hingegen ein deutlicher Einfluß der Verweilzeit und der Ozonkonzentration im Eingang des Reaktors auf die Bildung von Folgeprodukte aus Styrol nachgewiesen. Die Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure als Hauptprodukte der Oxidation von Styrol durch Ozon bestätigte sich.

Mit steigender Verweilzeit und Ozonkonzentration im Zulauf änderte sich die Zusammensetzung der Abluft deutlich, wie die folgenden Chromatogramme zeigen:

**Abb. 48 TIC - Chromatogramm (Versuch 1)**

**Abb. 49** TIC - Chromatogramm (Versuch 2)**Abb. 50** TIC - Chromatogramm (Versuch 3)



**Abb. 51** TIC - Chromatogramm (Versuch 4)

Mit Zunahme der Verweilzeit und der Ozonkonzentration nimmt Anzahl von gebildeten Substanzen deutlich zu. In der folgenden Tabelle sind die nachgewiesenen Stoffe mit Angabe der Peakfläche<sup>13</sup> (Area) dargestellt.

<sup>13</sup> Die Area ist die relative Fläche des Peaks, die nach der automatischen Integration durch die Software des Gaschromatographen am Gerät abgelesen wurde. Sie steht in direktem Zusammenhang mit der Konzentration des jeweiligen Stoffes. Eine absolute Einheit kann hierfür nicht angegeben werden. In diesem Kapitel wurde sie zum Vergleich der Konzentrationen der einzelnen Stoffe herangezogen.

**Tab. 29 Zusammensetzung der Abluft in den vier Versuchen**

1.) VWZ: 30s / O <sub>3</sub> : 150ppm			2.) VWZ: 60s / O <sub>3</sub> : 150ppm		
PKNO	rel. AREA	NAME	PKNO	rel. AREA	NAME
1	6,82E+07	Benzol	1	4,69E+08	Benzol
2	1,74E+08	Essigsäure	2	1,50E+08	Essigsäure
3	1,13E+08	Styrol	3	2,64E+08	Ameisensäure
4	1,53E+09	Benzaldehyd	4	5,72E+08	Toluol
5	1,26E+08	2-ethyl, 1-Hexanol	5	1,31E+08	n.B.
6	1,29E+08	Acetophenon	6	7,08E+08	Benzaldehyd
7	1,50E+09	Benzoessäure	7	1,56E+08	
8	6,15E+07	Nonansäure	8	2,02E+08	Acetophenon
			9	2,04E+09	Benzoessäure
3.) VWZ: 30s / O <sub>3</sub> : 500ppm			4.) VWZ: 60s / O <sub>3</sub> : 500ppm		
PKNO	rel. AREA	NAME	PKNO	rel. AREA	NAME
1	6,38E+07	Acetaldehyd	1	2,64E+07	Acetaldehyd
2	2,12E+08	Ameisensäure	2	2,71E+07	Ethanol
3	4,13E+08	Benzol	3	3,58E+07	Aceton
4	3,45E+08	Essigsäure	4	2,74E+07	2 – Butanon
5	5,03E+08	Toluol	5	1,37E+08	Heptanal
6	1,85E+08	n.B.	6	1,97E+08	Essigsäure
7	6,63E+07	n.B.	7	4,01E+07	n.B.
8	8,73E+08	Benzaldehyd	8	2,65E+07	n.B.
9	9,44E+07	2-ethyl,1-Hexanol	9	6,19E+07	Hexansäure
10	7,31E+07	n.B.	10	8,06E+07	Benzaldehyd
11	3,06E+08	Acetophenon	11	3,92E+07	Phenol
12	7,24E+07	Octansäure	12	3,22E+07	Octanal
13	2,60E+09	Benzoessäure	13	4,73E+07	2-ethyl,1-Hexanol
14	8,94E+07	Nonansäure	14	3,70E+07	Octansäure
			15	7,95E+07	Acetophenon
			16	4,39E+07	n.B.
			17	4,15E+07	Nonansäure
			18	5,67E+08	Benzoessäure
			19	1,40E+08	n.B.
			20	5,68E+07	Decansäure

In den ersten zwei Versuchen betrug die Ozonkonzentration 150 ppm. Durch eine Verdopplung der Verweilzeit von 30 Sekunden auf 60 Sekunden wurde bewirkt, daß die Restkonzentration Styrol unterhalb der Nachweisgrenze lag. Die Konzentrationen von Benzaldehyd und Benzoessäure sind bei beiden Versuchen in etwa gleich. Ein bedeutender Unterschied ist die Konzentrationsänderung von Benzol, das bei einer Verweilzeit von 60s mit einer höheren Konzentration in der Abluft gefunden wurde. Gleichzeitig trat Toluol als Produkt auf. Essigsäure entstand bei beiden Versuchen in vergleichbarer Menge.

Diese Beobachtungen sind auf Folgereaktionen der Primäroxidationsprodukte Benzaldehyd und Benzoessäure mit Ozon zurückzuführen. Während im ersten Versuch



die Reaktionszeit nicht ausreichend war, um ein Weiterreagieren dieser Substanzen zu ermöglichen, ist dies bei 60 s Verweilzeit im Reaktor gegeben. Hieraus läßt sich ableiten, daß Benzol entgegen der vorherigen Annahme nicht hauptsächlich durch eine Umlagerung des Primärozonids aus der Reaktion von Styrol mit Ozon entsteht, sondern Folgeprodukt weiterer Reaktionen von Ozon mit Benzoesäure oder Benzaldehyd ist.

Neben den oben genannten Aromaten wurde Essigsäure in der Abluft nachgewiesen. Dieser Befund kann aber nicht notwendigerweise als Indiz für eine oxidative Ringöffnung gewertet werden. Da neben der Essigsäure keine weiteren ähnlichen Moleküle gefunden worden sind, ist es wahrscheinlicher, daß sie aus Rekombinationsreaktionen von C1- oder C2- Radikalen entsteht. Die in beiden Versuchen zugeführte Konzentration von Oxidantien reicht folglich nicht aus, um im größeren Umfang eine Ringöffnung der Aromaten zu bewirken.

Ein anderes Bild ergaben die Versuche mit 500 ppm Ozon im Zulauf. Während die Konzentrationen der Primäroxidationsprodukte bei 30s Verweilzeit im Vergleich zu den ersten beiden Versuchen annähernd gleich blieben, traten jedoch weitere Produkte in der Abluft auf. Hervorzuheben ist hierbei Acetaldehyd. Bei einer Verweilzeit von 60s konnte schließlich eine Abnahme der Konzentration der aromatischen Verbindungen erreicht werden. Benzol und Toluol wurden nicht mehr gefunden. Die Fläche der Peaks von Benzaldehyd und Benzoesäure war kleiner als in den drei vorhergehenden Versuchen. Hingegen kamen neue Produkte aus der Oxidation in der Gasphase hinzu. Vor allem Aceton und Ethanol sind hier zu nennen.

### 5.8.6 Zusammenfassung

Ein gutes Beispiel für die Bildung von Feststoffen aus organischen Abluftinhaltsstoffen unter der Einwirkung von UV – Licht gibt die photooxidative Behandlung von styrolhaltiger Abluft. Im Labor und im Technikum wurden daher Versuche mit einer solchen Abluft durchgeführt, bei denen die Wirksamkeit einer Voroxidation mit Ozon zur Unterbindung der Partikelbildung aus Styrol untersucht wurde. Durch die Voroxidation des Styrols entstehen in einer ersten Reaktion vor allem Benzaldehyd und Benzoesäure. Diese beiden Substanzen sind nicht mehr in der Lage zu polymerisieren. Dies konnte eindrucksvoll in einem Versuch gezeigt werden, bei dem mit Hilfe eines Streulichtphotometers die Partikelkonzentration in der Abluft des Photooxidationsaggregates gemessen wurde. Die Partikelkonzentration nahm von 0,32 mg/m<sup>3</sup> infolge der Polymerisation von Styrol auf 0,07 mg/m<sup>3</sup> durch Voroxidation des Styrols bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen ab.

Bei den Versuchen konnte nur eine geringe Erhöhung der CO<sub>2</sub> – Konzentration gemessen werden. Einem postulierten Reaktionsmechanismus zur Folge war für die Kohlendioxidentstehung eine Nebenreaktion verantwortlich, bei der das endständige Kohlenstoffatom des Styrols als CO<sub>2</sub> abgespalten wird. Eine darüber hinaus stattfindende Totaloxidation von Styrol konnte nicht nachgewiesen werden. Die gemessene, starke Abnahme des TOC der Abluft durch die Photooxidation, die mit einem FID bestimmt wurde, ist demnach auf die zum Teil erheblich geringeren Responsefaktoren der während der Photooxidation gebildeten Substanzen zurückzuführen.

GC/MS – Analysen zeigten, daß in der Abluft des Photooxidationsaggregates eine Vielzahl von Produkten aus der Reaktion von Styrol mit Ozon enthalten waren. Die Hauptprodukte der Oxidation von Styrol sind Benzaldehyd und Benzoessäure. Gleichzeitig entsteht aus dem terminalen Kohlenstoff des Styrols Formaldehyd, Ameisensäure und CO<sub>2</sub>. Diese Primärprodukte reagieren mit im Reaktionskanal gebildeten Photooxidantien weiter. Es kommt zudem zu Rekombinationsreaktionen organischer Radikale, so daß Benzol, Toluol, Acetophenon und Essigsäure in der Abluft nachgewiesen wurden. Bei einer Verweilzeit von 60 Sekunden und einer Zugabe von 500 ppm Ozon wurden u.a. Aceton, Ethanol, Acetaldehyd und 2-Butanon als Produkte der Partialoxidation gefunden. Dies zeigt, daß in der Gasphase chemisch so stabile Verbindungen wie Aromaten unter Ringöffnung oxidiert werden konnten. Es belegt aber auch, daß trotz hoher Verweilzeiten und hoher Konzentrationen an Oxidantien keine Mineralisierung von organisch gebundenem Kohlenstoff gelingt.

## 6 Ausblick

Das Verfahren der Photooxidation stellt eine sehr gute Möglichkeit dar, inhomogen zusammengesetzte Abluft aus schadstoffemittierenden Prozessen so vorzubehandeln, daß eine anschließende Reinigung durch einen Biofilter problemlos möglich wird. Die in der vorliegenden Arbeit nur am Rande erwähnte Photokatalyse<sup>14</sup> erlaubt zudem auch, Ammoniak selektiv aus der Abluft zu entfernen. Die photooxidativ/photokatalytisch behandelte Abluft enthält schließlich nur noch gut biologisch abbaubare Substanzen, so daß mit diesem Verfahren die zur Zeit geltenden Vorschriften für MBA sicher einzuhalten wären. Durch die genannten Optimierungsmöglichkeiten der Photooxidation ist davon auszugehen, daß auch eine maßvolle Verschärfung der Grenzwerte für MBA – Abluft eingehalten werden könnten. Diese Aussage bedarf allerdings einer Einschränkung: die Konzentration von Methan in der Abluft aus MBA konnte durch die Photooxidation nur in geringem Umfang gesenkt werden. Es konnte aber gezeigt werden, daß grundsätzlich eine Reduzierung des Methangehaltes der Abluft möglich ist. Auch hier ist das Optimierungspotential des Verfahrens nicht vollständig erarbeitet.

Die 30. BImSchV (Entwurf 15.09.2000, einschließlich der Änderungen des UA Umwelt des Bundesrates vom 08.11.2000), wird voraussichtlich Grenzwerte für die Abluft aus MBA von 20 mg/m<sup>3</sup> und 55 g/Mg TOC vorschreiben. Damit kann ausgeschlossen werden, daß das hier diskutierte Verfahren an einer MBA zum Einsatz kommt. Dies hat zwei Gründe:

1. Die aktuell in Betrieb befindlichen aeroben Anlagen zur Vorbehandlung von Restmüll haben einen Luftbedarf von ca. 9000 m<sup>3</sup>/Mg Abfall. Die Frachtbegrenzung von 55 g/Mg bedeutet demnach einen tatsächlich einzuhaltenden Konzentrationsgrenzwert für die Abluft von ca. 6 mg/m<sup>3</sup>. Dieser Wert kann nach aktuellem Kenntnisstand mit der Photooxidation nicht erreicht und auf keinen Fall garantiert werden.
2. Die Alternative zu dem äußerst geringen Konzentrationsgrenzwert ist die Reduzierung der Luftmengen. Eine volle Ausschöpfung der 20 mg/m<sup>3</sup> bedeuten dann eine noch mögliche Luftmenge von 2750 m<sup>3</sup>/Mg. Unabhängig von den Konsequenzen, die diese drastische Senkung der Luftmengen für die biologischen Prozesse in der Rotte hat, bedeutet sie aber in jeden Fall einen sehr viel höheren TOC in der Rohabluft der Rotte. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Abluft einer solchen Rotte nicht mehr als schwach belastet einzustufen ist. Mit dieser Abluft sind aber andere Verfahren, wie z.B. die thermisch regenerative Nachverbrennung wirtschaftlicher zu betreiben.

Lange wurde ein Parameter „organischer Kohlenstoff ohne Methan“ (NMVOC) für die Abluft aus MBA diskutiert. Der Gesetzgeber hat nun aus Gründen des Klimaschutzes diesen Begriff des NMVOC aufgeben und gegen TOC ausgewechselt. Mit dem Inkrafttreten der 30. BImSchV wird demnach ein Verfahrenswechsel vollzogen werden. Biofilter und andere Abluftreinigungsverfahren, wie z.B. die Photooxidation, werden zugunsten thermischer Abluftbehandlungsverfahren weichen, da nur durch solche Verfahren sicher eine Reduzierung des Methangehaltes in der Abluft erreicht werden kann.

---

<sup>14</sup> Vgl.: Kap. 5.2.6

Dennoch bietet das photooxidative Verfahren gute Möglichkeiten, in Kombination mit Biofiltern oder als eigenständige Abluftreinigung betrieben zu werden. So konnte in dieser Arbeit weder das Optimierungspotential ausgeschöpft werden, daß durch hohe  $O(^1D)$  – Konzentrationen am Reaktor Anfang entsteht, noch wurde der Einsatz weiterer, der Reaktion angepaßter Adsorber vollständig untersucht. Berücksichtigt man auch die Möglichkeiten, die sich aus der Nutzung weiterer Strahlertypen (Excimerstrahler, Hochdruckstrahler) ergeben, so zeigt es sich, daß noch Forschungsbedarf besteht. Dies gilt vor allem in Hinblick auf die anzustrebende Totaloxidation von organischen Abluftinhaltsstoffen.

## 7 Zusammenfassung

Stand der Technik bei der Abluftbehandlung an mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen ist der Biofilter. Dieses Verfahren basiert auf dem mikrobiellen Abbau der Luftschadstoffe. Umfangreiche Untersuchungen zeigen, daß eine Abluftreinigung, die ausschließlich auf Grundlage der Biofiltertechnik basiert, nicht ausreicht, um die zukünftigen Grenzwerte der für MBA gültigen 30. BImSchV einzuhalten. Ursache für die ungenügende Leistung der Biofiltertechnologie sind unter anderem organische Substanzen in der Abluft aus MBA, die schwer wasserlöslich und damit biologisch schwer abbaubar sind. Vor diesem Hintergrund wurde in dieser Arbeit ein Verfahren untersucht, mit dem dieser Nachteil behoben werden kann: die homogene Photooxidation.

Durch die Integration eines Photooxidationsaggregates in das an MBA bestehende Abluftreinigungssystem wurde eine Abluftreinigung entwickelt, die als Kombination Photooxidation / Biofilter die Emissionsminderung von organischen Schadstoffen durch die MBA weiterentwickelt. Es wurden Versuche mit einem realen Abgas aus der Restabfallbehandlungsanlage in Bassum durchgeführt. In vier Meßprogrammen kamen hierbei vier verschiedene Photooxidationsaggregate zum Einsatz, die sich in ihrer Leistung und Geometrie unterschieden. Grundlage für die Änderungen waren jeweils die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem vorangegangenen Meßprogramm, so daß die jeweils betriebenen Aggregate Weiterentwicklungen darstellten. Die Versuchsparameter waren die Verweilzeit und die Anzahl an UV – Strahlern der Anlagen. Ferner sind Experimente durchgeführt worden, bei denen Kieselgel als Adsorber in den Reaktionskanal eingebaut wurden. Bei allen Versuchen wurde die Wirkung der Photooxidation auf die organischen Abluftinhaltsstoffe mittels der GC/MS – Technik überprüft, bei der pro Analyse 46 Einzelsubstanzen quantitativ nachgewiesen wurden. Die Auswahl der Analyten umfaßte hierbei vor allem MBA – relevante organische Schadstoffe. Die Brauchbarkeit des Verfahrens in Hinblick auf die Abluftreinigungsleistung ist auch anhand der Abnahme der Gesamtkohlenstoffkonzentration (TOC) mit einem FID bestimmt worden. Ferner wurde untersucht, inwiefern ein Methanabbau durch die Photooxidation gelingt. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Ergebnisse erlaubten eine umfassende Bewertung der Eignung der Photooxidation zum Einsatz an mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen. So konnte gezeigt werden, daß eine Partialoxidation vor allem der schwer wasserlöslichen Verbindungen vollständig gelingt. Es konnte durch FID – Messungen gezeigt werden, daß der TOC der Abluft infolge der photooxidativen Prozesse abnahm. Hierbei wurde eine direkte Abhängigkeit der Abnahme des TOCs von der Verweilzeit gefunden.

In weiteren Versuchen wurden zusätzliche polare Adsorber in den Reaktionskanal des Aggregates eingebaut. Diese Maßnahme hatte das Ziel, durch Adsorption der polaren, partialoxidierten Verbindungen eine Verlängerung ihrer Verweilzeit und damit eine Verbesserung des Umsatzes im Reaktor dieser Spezies zu erreichen. Die Ergebnisse der GC/MS – Analysen aus diesen Versuchen zeigten allerdings keine signifikanten Änderungen, verglichen mit den Versuchen ohne Kieselgel. Dem hingegen konnte aber eine deutliche Verbesserung der TOC – Minderung in der Abluft beobachtet werden.

Eine Beobachtung, die während der Versuche an der RABA Bassum gemacht wurde, führte zu weiteren Maßnahmen im Konzept der Photooxidationsaggregate: es fand eine Partikelbildung infolge der photooxidativen Prozesse im Aggregat statt. Die Ursache hierfür war die Bildung von schwerflüchtigen Verbindungen durch Photoreaktionen von Terpenen, die ein Hauptbestandteil der organischen Schadstofffracht aus MBA sind. Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Partikelbildung vermieden werden kann, indem eine Voroxidation solcher Substanzen ohne UV – Licht durchgeführt wird.

Messungen, bei denen die Methankonzentration im Zulauf und in der Abluft des Aggregates bestimmt wurden, zeigten, daß durch die Anwesenheit bestimmter Photooxidantien im Aggregat, vor allem der  $O(^1D)$  – Spezies, auch ein Abbau von Methan gelingt. Die Abnahme der Methankonzentration lag im Mittel bei ca. 10 %.

Ferner sind in der Arbeit die maßgeblichen Einflußgrößen auf die photooxidativen Prozesse, wie z.B. die Verweilzeit der organischen Abluftinhaltsstoffe im Reaktionsraum und die Abhängigkeit der Photooxidation von der Ozonkonzentration, im Technikum untersucht worden. Für die hierzu erforderlichen Versuche wurden die analytisch erfaßten Schadgase in der MBA – Abluft in Stoffgruppen eingeordnet.

Das für diese Versuche zur Verfügung stehende Aggregat im Technikum glich dem an der MBA eingesetzten in seiner Geometrie und in der Anzahl verwendeter UV – Strahler. Die Versuche im Technikum hatten den Vorteil, daß sie unter genau festzulegenden Bedingungen durchgeführt werden konnten. Dabei wurde auch die  $CO_2$ - und CO-Konzentration in der Abluft der Versuchsanlage im Technikum gemessen, um Aussagen zur Totaloxidation von Schadmolekülen zu erhalten. Während der Versuche an der RABA Bassum war dies nicht möglich, da die Kohlendioxidkonzentration in der Abluft infolge der biologischen Aktivität im Prozeß der Rotte zu hoch und gleichzeitig Schwankungen unterworfen war. Allerdings wurde bei keinem Versuch eine signifikante Erhöhung der CO/ $CO_2$  – Konzentration im Aggregat nachgewiesen. Dies läßt nur den Schluß zu, daß mit den Bedingungen, die mit den zur Verfügung stehenden Aggregaten einzustellen waren, keine Totaloxidation der organischen Schadstoffe erreicht wurde. Die jeweils beobachtete Abnahme der Meßsignale am FID infolge der Photooxidation kann demnach nur als scheinbarer Umsatz bewertet werden. Die Ursache für die Abnahme der Meßsignale am FID war die Entstehung von kleinen partialoxidierten Molekülen, deren Responsefaktoren sehr viel geringer ist, verglichen mit dem der Ausgangsstoffe. Dieses Resultat zeigt, daß die Bewertung der Leistung eines solchen Abluftreinigungsverfahrens nicht ausschließlich mit der sonst üblichen FID – Meßtechnik erfolgen kann. Vielmehr müssen zur sicheren Bewertung umfangreichere Analysetechniken, wie z.B. die GC/MS – Technik, genutzt werden. Gerade durch diese Analysentechnik konnte bei den Versuchen im Technikum gezeigt werden, daß aus den jeweils im Zulauf zugegebenen organischen Stoffen eine Vielzahl von partialoxidierten Folgeprodukten entstanden sind.

Die Versuche mit zusätzlichen Adsorbern an der RABA Bassum warfen Fragen auf, die es notwendig machten, weitere Versuche in einer Anlage im Labormaßstab durchzuführen. Hierbei stand insbesondere die Frage im Vordergrund, auf welche Weise der Einsatz von Kieselgel als Adsorber im Kanal erfolgen muß, um eine weitergehende Reinigung der Abluft zu erzielen. Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls die GC/MS – Technik, FID – Meßtechnik und die  $CO_2$ /CO – Meßtechnik eingesetzt.

Mit den durchgeführten Arbeiten wurde ein Verfahren entwickelt, das die Nachteile von Biofiltern bei der Abluftreinigung an mechanisch – biologischen Abfallbehandlungsanlagen hinsichtlich der organischen Schadgase behebt. Durch die Partialoxidation von schwer wasserlöslichen Verbindungen wurden diese in gut wasserlösliche Stoffe überführt. Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse der GC/MS – Analysen, daß die Photoreaktionen unabhängig von den Ausgangsstoffen im Zulauf des Aggregates immer zu den selben Produkten führten. Daher kann von einer Homogenisierung der Abluftzusammensetzung gesprochen werden. Die Zusammensetzung der so behandelten Abluft läßt daher erwarten, das eine Kombination Photooxidation / Biofilter zu einer deutlichen Verbesserung der Leistung von Biofiltern führt. Das Ziel, die Photooxidation als eigenständiges Verfahren an MBA zur Abluftreinigung zu betreiben, konnte nicht erreicht werden. Es wurden aber vielversprechende Ansätze gefunden, wie sich eine Optimierung des Verfahrens durchführen ließe, durch die die Anforderungen an eine solche Anlage zu gewährleisten sind.

## 8 Literatur

- [1] FRICKE K., WALLMANN R., DOEDENS H., CUHLS C.; ABLUFTEMISSIONEN BEI DER MECHANISCH-BIOLOGISCHEN RESTABFALLBEHANDLUNG; IN: BIO- UND RESTABFALLBEHANDLUNG – BIOLOGISCH, MECHANISCH, THERMISCH; K. WEMER, M. KERN (HRSG.); WITZENHAUSEN-INSTITUT. NEUES AUS DER FORSCHUNG UND PRAXIS; 1999
- [2] FRICKE K., MÜLLER W., TURK M., WALLMANN R.; STAND DER TECHNIK BEI DER MECHANISCH-BIOLOGISCHEN RESTABFALLBEHANDLUNG; 1997
- [3] TA LUFT; ERSTE ALLGEMEINE VERWALTUNGSVORSCHRIFT ZUM BUNDESIMMISSIONSSCHUTZGESETZ – TECHNISCHE ANLEITUNG ZUR REINHALTUNG DER LUFT VOM 27.02.1986; 1986
- [4] DREIßIGSTE VERORDNUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES BUNDESIMMISSIONSSCHUTZGESETZES (VERORDNUNG ÜBER ANLAGEN ZUR BIOLOGISCHEN BEHANDLUNG VON ABFÄLLEN – 30. BImSchV) – ENTWURF 15.09.2000
- [5] DOEDENS H., CUHLS C., MÖNKEBERG F., LEVSEN K.; BILANZIERUNG VON UMWELTCHEMIKALIEN BEI DER BIOLOGISCHEN VORBEHANDLUNG VON RESTABFÄLLEN, PHASE II: EMISSIONEN, SCHADSTOFFBILANZEN UND ABLUFTBEHANDLUNG; ABSCHLUßBERICHT BMBF-VERBUNDVORHABEN MECHANISCH-BIOLOGISCHE VORBEHANDLUNG VON ZU DEPONIERENDEN ABFÄLLEN; TEILVORHABEN 4/3, FKZ: 149 09 59 A3; DEZ. 1999
- [6] HANSEN L.D., EATOUGH D.J.; ORGANIC CHEMISTRY OF THE ATMOSPHERE; TELFORD PRESS, USA 1991
- [7] MOGL S., HAAS J., KNUTTI R.; BESTIMMUNG VON VOC IN BÜRORÄUMEN, ANALYTISCHER ERFAHRUNGSBERICHT ÜBER EINE EUROPÄISCHE STUDIE AN 56 BÜROGEBÄUDE; MITT. GEBIETE LENDENM. HYG. 86; 1995
- [8] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT IM VDI UND DIN; FORTSCHRITTE IN DER LUFTREINHALTUNG: OPTIMIERUNG VON PRODUKTIONSINTEGRIERTEN UMWELTSCHUTZ UND ABGASREINIGUNG; TAGUNG MANNHEIM 14-16.9.1999, VDI BERICHTE 1478
- [9] KOMMISSION REINHALTUNG DER LUFT IM VDI UND DIN; FORTSCHRITTE BEI DER THERMISCHEN, KATALYTISCHEN, SORPTIVEN UND BIOLOGISCHEN ABGASREINIGUNG; KOLLOQUIUM MANNHEIM 3.-5.03.1993; VDI VERLAG
- [10] SCHULTES, M.: ABGASREINIGUNG: VERFAHRENSPRINZIPIEN, BERECHNUNGS-GRUNDLAGEN, VERFAHRENSVERGLEICH; SPRINGER VERLAG 1996



- [11] GUROL M. D., LIAO C. H.; MODELING OF  $H_2O_2$ /UV- OXIDATION PROCESS FÜR WATER TRATMENT IN A CONTINUOS FLOW STIRRED-TANK REACTOR; 1991 ANNUAL CONFERENCE PROCEEDINGS; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); JUNE 23-27; PHILADELPHIA 1991
- [12] GLEISE S., OPPENLÄNDER T.; MINERALIZATION OF ORGANIC MICROPOLLUTANS (HOMOLOGOUS ALCOHOLS AND PHENOLS) IN WATER BY VACUUM-UV-OXIDATION ( $H_2O$ -VUV) WITH AN INCOHERENT XENON-EXCIMER LAMP AT 172 NM; CHEMOSPHERE 40 15-21; 2000
- [13] WATER RESEARCH CENTRE – TECHNICAL REPORT; A REVIEW OF PHOTOOXIDATION FOR THE DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON IN WATER, 1981
- [14] MÜLLER F.; UNTERSUCHUNG VON ABWASSERRELEVANTEN AROMATISCHEN UND CYCLISCHEN ORGANOCHLORVERBINDUNGEN IN WASSERPROBEN – ANALYTIK, PHOTOOXIDATION UND ÖKOTOXIZITÄT - ; DISSERTATION AN DER UNIVERSITÄT BREMEN; 1998
- [15] BISCHOFF H.; UV-AKTIVIERTES WASSERSTOFFPEROXID: ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN IN DER WASSERAUFBEREITUNG; DISSERTATION TU MÜNCHEN 1994
- [16] TECHNISCHE INFORMATION - ABWASSERBEHANDLUNG MIT UV-AKTIVIERTEN WASSERSTOFFPEROXID, FIRMENSCHRIFT SOLVAY INTERNOX, HANNOVER 1995
- [17] HUNT J.P., TAUBE H.; THE PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXID. QUANTUM YIELDS, TRACER AND FRAGMENTATION EFFECTS; J. AM. CHEM. SOC. 1952, 74, 5999-6002
- [18] GÜRTLER K., KLEINERMANN K.; PHOTOOXIDATION OF EXHAUST POLLUTANTS. II. PHOTOOXIDATION OF CHLOROMETHANES: DEGRADATION EFFICIENCIES, QUANTUM YIELDS AND PRODUCTS, CHEMOSPHERE 28 (1994) 1289
- [19] GÜRTLER R., MÖLLER U., SOMMER S., MÜLLER H., KLEINERMANN K.; PHOTOOXIDATION OF EXHAUST POLLUTANTS II. PHOTOOXIDATION OF THE CHLOROETHENES: DEGRADATION EFFICIENCIES QUANTUM YIELDS AND PRODUCTS CHEMOSPHERE 29 (1994) 1671
- [20] R. GÜRTLER, U. MÖLLER, S. SOMMER, H. MÜLLER, K. KLEINERMANN, PHOTOOXIDATION OF EXHAUST POLLUTANTS. III. PHOTOOXIDATION OF THE CHLOROETHENES: DEGRADATION EFFICIENCIES, QUANTUM YIELDS AND PRODUCTS, CHEMOSPHERE 29 (1994) 1671
- [21] LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG UV – OXIDATION IN DER GASPHASE – VERFAHRENSPRINZIP UND EINSATZBEREICHE DER UV – OXIDATION ZUR ABREINIGUNG KONTAMINierter LUFT, ERFAHRUNGEN AM MODELLSTANDORT MÜHLACKER; 1994

- [22] OPPENLÄNDER T.; VAKUUM – UV - OXIDATION VON WASSERINHALTSSTOFFEN MIT XENON – EXCIMERLAMPEN; CLB, 50. JAHRGANG, HEFT 5/1999
- [23] NATIONAL RESEARCH COUNCIL, MEDICAL AND BIOLOGIC EFFEKTS OF ENVIROMENTAL POLLUTANS: OZONE AND OTHER PHOTOCHEMICAL OXIDANTS. COMMITTEE ON MEDICAL AND BIOLOGIC EFFECTS OF ENVIROMENTAL POLLUTANS, ASSEMBLY OF LIFE SCIENCE, NATIONAL ACADEMY PRESS, WASH.DC 1977
- [24] GRAEDEL T.E.; CHEMICAL COMPOUNDS IN THE ATMOSPHERE, ACADEMIC PRESS 1978
- [25] LELIEVELD J., CRUZTEN P.J.; INFLUENZ OF CLOUD PHOTOCHEMICAL PROCESS AN TROPOSHERIC OZONE; NATURE 1990
- [26] ISIDOROV V.A.; ORGANIC CHEMISTRY OF EARTH`S ATMOSPHERE; SPRINGER VERLAG, 1984
- [27] COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES – ENVIROMENT AND QUALITY OF LIVE; IS THE DETERGENT OF THE ATMOSPHERE DECREASIND? IMPORTANCE OF METHANE FOR OH RADICAL CONCENTRATION AN ATOMSPHERIC PHOTOCHEMISTRY; REPORT 1986
- [28] ZELLNER, R; UNTERSUCHUNG DER ABBAUGESCHWINDIGKEIT AUSGEWÄHLTER REFERENZCHEMIKALIEN IN DER TROPOSPHÄRE; NST. F. PHYS.CHEM.M, UNIVERSITÄT GÖTTINGEN; 1986
- [29] HOLLEMAN, WIEBERG; LEHRBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, VCH, 100. AUFLAGE, 1985
- [30] ATMOSPHERIC CHEMISTRY, FUNDAMENTALS AND TECHNICS; PART II, TROPOSPHERIC PHOTOCHEMISTRY; J. WHILEY AND SONS; N.Y. 1986
- [31] ATMOSPHEHRIC CHEMISTRY, FUNDAMENTALS AND TECHNICS; PART II, TROPOSPHERIC PHOTOCHEMISTRY; J. WHILEY AND SONS; N.Y. 1986
- [32] R. KAMPS, H. MÜLLER, M. SCHMITT, S. SOMMER, Z. WANG, K. KLEINERMANN, PHOTOOXIDATION OF EXHAUST POLLUTANTS. I. DEGRADATION EFFICIENCIES, QUANTUM YIELDS AND PRODUCTS OF BENZENE PHOTOOXIDATION. CHEMOSPHERE 27 (1993) 2127
- [33] JÜRGENS M.; PHOTOOXIDATIVE BEHANDLUNG VON SUDHAUSBRÜDEN MIT DEM ZIEL DER GERUCHSMINIMIERUNG; DISSERTATION AN DER TU MÜNCHEN; 1998
- [34] GRAEDEL T.E., CHEMICAL COMPOUNDS IN THE ATMOSPHERE, ACADEMIC PRESS (USA) 1978
- [35] RUF A.; UNTERSUCHUNGEN AN EINEM REAKTOR ZUR HETEROGENEN SENSIBILISIERTEN PHOTOOXIDATION VON CYCLOHEXEN; DISSERTATION AN DER EIDGENÖSSISCHEN TU ZÜRICH; 1981

- [36] BALL V.; OZONIDE VON MONO- UND BICYCLISCHEN OLEFINEN MIT MITTLEREN UND GROßEN RINGEN; DISSERTATION AN DER TU KARLSRUHE
- [37] McEWAN M.J., PHILLIPS L.F.; CHEMISTRY OF THE ATMOSPHERE; CHEMISTRY DEPARTMENT, UNIVERSITY OF CANTERBURY, CHRISTCHURCH, NEW ZEALAND, 1975
- [38] MILL, T.; CHEMICAL AND PHOTOOXIDATION; HANDBOOK OF ENVIRONMENT CHEMISTRY; VOL.2, PART A.; SPRINGER VERLAG, BERLIN 1980
- [39] ZELLNER, R.; UNTERSUCHUNG DER ABBAUGESCHWINDIGKEIT AUSGEWÄHLTER REFERENZCHEMIKALIEN IN DER TROPOSPHÄRE; INST. F. PHYS.CHEM.; UNI GÖTTINGEN; 1986
- [40] MONTECINOS GEISSE S.E., REAKTIONSKINETISCHE PHOTOCHEMISCHE MODELLIERUNG DER OZONKONZENTRATION DER MESOSPHERE, DISSERTATION AN DER TU CLAUSTHAL, 1996
- [41] BRASSEUR G.P., ORLANDO J.J., TYNDALL G.S.; ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND GLOBALE CHANGE, OXFORD UNIVERSITY PRESS, N.Y. OXFORD, 1999
- [42] R. SCHOTT, J. SCHLÜTTER, M. OLZMANN, K. KLEINERMANN, CH<sub>3</sub> STATE DISTRIBUTIONS FROM THE REACTIONS OF O(1D) WITH SATURATED AND CHLORINATED HYDROCARBONS, J. CHEM. PHYS. 102 (1995) 8371
- [43] TA SIEDLUNGSABFALL; DRITTE ALLGEMEINE VERWALTUNGSVORSCHRIFT ZUM ABFALLGESETZ – TECHNISCHE ANLEITUNG ZUR VERWERTUNG, BEHANDLUNG UND SONSTIGEN ENTSORGUNG VON SIEDLUNGSABFÄLLEN VOM 14.05.1993.
- [44] BERICHT ZUR „ÖKOLOGISCHEN VERTRETBARKEIT“ DER MECHANISCH – BIOLOGISCHEN VORBEHANDLUNG VON RESTABFÄLLEN EINSCHLIEßLICH DEREN ABLAGERUNG, UMWELTBUNDESAMT BERLIN (III 4), JULI 1999
- [45] LEITFADEN ZUR „INTEGRATION DER MECHANISCH – BIOLOGISCHEN RESTABFALLBEHANDLUNG IN EIN KOMMUNALES ABFALLWIRTSCHAFTSKONZEPT“, MINISTERIUM FÜR UMWELT, RAUMORDNUNG UND LANDWIRTSCHAFT NRW, 1997
- [46] VERORDNUNG ÜBER DIE UMWELTVERTRÄGLICHE ABLAGERUNG VON SIEDLUNGSABFÄLLEN UND ÜBER BIOLOGISCHE ABFALLBEHANDLUNGSANLAGEN ENTWURF 15.09.2000
- [47] NIEWELER A.; VERGÄRUNG VON RESTABFÄLLEN AM BEISPIEL DER RABA BASSUM; BIO- UND RESTABFALLENTSORGUNG III, WITZENHAUSEN-INSTITUT - NEUES AUS FORSCHUNG UND PRAXIS, FACHBUCHREIHE HERRAUSGEGEBEN VON WIEMER K., KERN M.; 1999

- [48] CUHLS C., DOEDENS H.; EMISSIONEN AUS MECHANISCH – BIOLOGISCHEN BEHANDLUNGSANLAGEN, VERÖFFENTLICHT IN: DEPOTECH 1998 – RESTABFALLBEHANDLUNG, DEPONIETECHNIK UND ALTLASTENPROBLEMATIK, KONFERENZBERICHT DER 4. DEPOTECH IN LEOBEN, ÖSTERREICH 1998
- [49] CUHLS C.; BILANZIERUNG VON UMWELTCHEMIKALIEN BEI DER BIOLOGISCHEN VORBEHANDLUNG VON RESTABFÄLLEN, EMISSIONEN, SCHADSTOFFBILANZEN UND ABLUFTBEHANDLUNG; DISSERTATION AN DER UNIVERSITÄT HANNOVER, ISAH, 2000
- [50] THOMANN N.; VERBESSERTE EMISSIONSMINDERUNG VON BIOFILTERN DURCH ENTSTICKUNG; DIPLOMARBEIT AM INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT UND ABFALLTECHNIK DER UNIVERSITÄT HANNOVER, 1999
- [51] DOEDENS D., CUHLS C., LEVSEN K., ARTELT S.; BILANZIERUNG VON UMWELTCHEMIKALIEN BEI DER BIOLOGISCHEN VORBEHANDLUNG VON RESTABFÄLLEN, PHASE 1: SCREENING, EMISSIONSQUALITÄT UND STOFFLISTE; ABSCHLUßBERICHT ZUM BMBF-VERBUNDVORHABEN: MECHANISCH-BIOLOGISCHE VORBEHANDLUNG VON ZU DEPONIERENDEN ABFÄLLEN; 1997
- [52] DOEDENS H., CUHLS C., MÖNKEBERG F.; BILANZIERUNG VON UMWELTCHEMIKALIEN BEI DER BIOLOGISCHEN VORBEHANDLUNG VON RESTABFÄLLEN. BMBF-STATUSSEMINAR 17.-19.03.1998 IN POTSDAM, TAGUNGSUNTERLAGEN HERAUSGEGEBEN VOM UBA, PROJEKTTÄGER ABFALLWIRTSCHAFT UND ALTLASTENSANIERUNG DES BMBF, S. 159-173. 1998
- [53] ÜBER DIE BILDUNG VON FLÜCHTIGEN METABOLITEN DURCH ACTINOMYCETEN BERICHTET U.A. WILKINS (1996)
- [54] KRZYMIEN, M AN INVESTIGATION OF ODORS AND VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS RELEASED DURING COMPOSTING. IN: JOURNAL OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION, 49; 1999
- [55] KRUSE H.; TOXISCHE EMISSIONEN AUS BIOLOGISCH – MECHANISCHEN RESTABFALLBEHANDLUNGSANLAGEN (MBA); 1995
- [56] SCHLEGEL H.G., ALLGEMEINE MIKROBIOLOGIE, THIEME VERLAG, STUTTGART. 1992
- [57] LAI; NIEDERSCHRIFT ÜBER DIE 73. SITZUNG DES LÄNDERAUSSCHUSSES FÜR IMMISSIONSSCHUTZ VOM 4. – 6. OKTOBER 1989 IN KARLSRUHE ZU PUNKT 6.3 DER TAGESORDNUNG; 1989
- [58] LAI; IMMISSIONSWERTE FÜR QUECKSILBER/QUECKSILBERVERBINDUNGEN. LAI-SCHRIFTENREIHE, BAND 10, ERICH SCHMIDT VERLAG, BERLIN; 1996

- [59] DFG; MAK- UND BAT-WERTE-LISTE 1999.SENATSKOMMISSION ZUR PRÜFUNG GESUNDHEITSSCHÄDLICHER ARBEITSTOFFE. MITTEILUNG 35, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT WEINHEIM; 1999
  
- [60] MÖNKEBERG F., HESSE D.; PHOTOOXIDATIVE REINIGUNG DER ABLUFT AUS MBA; VERÖFFENTLICHT IN: ABLUFT UND ABLUFTREINIGUNG BEI DER MECHANISCH – BIOLOGISCHEN ABFALLBEHANDLUNG; FACHTAGUNG DES VÖEB UND DES UMWELTBUNDESAMTES WIEN (HRSG.); 24.02.2000; SEITEN 79 - 86
  
- [61] VÖLKER G., PHOTOKATALYTISCHE REINIGUNG NH<sub>3</sub>- UND NO – HALTIGER ABLUFT, DISSERTATION AN DER UNIVERSITÄT HANNOVER, DEZ. 2000
  
- [62] FISCHER F., PHOTOKATALYTISCHE NH<sub>3</sub> – ENTFERNUNG AUS DER ABLUFT MECHANISCH – BIOLOGISCHER ABFALLBEHANDLUNGSANLAGEN, DIPLOMARBEIT IM INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE, UNIVERSITÄT HANNOVER, AUG. 2000
  
- [63] DASCHNER F.; BEWERTUNG DER HYGIENISCHEN SITUATION VON ABFALLWIRTSCHAFTSANLAGEN IM HINBLICK AUF LUFTGETRAGENE KEIME; NSTITUT FÜR UMWELTMEDIZIN UND KRANKENHAUSHYGIENE; HRSG. ENTSORGA GMBH, SCHRIFT 15, KÖLN; 1995
  
- [64] BILLMAIER K., BÜSELBERG F.; ERFASSUNG DER STAUB- UND KEIMEMISSION IM HANDSORTIERBEREICH DER MBRA HÖRM; FIW AACHEN; 1997
  
- [65] STADLER K.; INFektions- UND ALLERGISIERUNGSMÖGLICHKEITEN DURCH KEIMEMISSIONEN AUS KOMMUNALEN ABFÄLLEN; 5. HOHENHEIMER SEMINAR; 1994
  
- [66] BAYRISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT; UNTERSUCHUNG ZUR KEIMREDUKTION IM GEREINIGTEN ABWASSER DURCH UV – BESTRAHLUNG; INFORMATIONSDOKUMENT HEFT 3; 1991
  
- [67] MISSEL T.; BERICHT ÜBER DIE LUFTKEIMMESSUNGEN IM ABGASSTROM DER RESTABFALLBEHANDLUNGSANLAGE IM ENTSORGUNGSZENTRUM BASSUM, AM 12.07 UND 14.09.2000; ERHÄLTICH IM INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT HANNOVER
  
- [68] M. BAERNS, H. HOFMANN, A. RENKEN, „CHEMISCHE REAKTIONSTECHNIK“, 2. DURCHGESEHENE AUFLAGE, GEORG THIME VERLAG STUTTGART NEW YORK 1992
  
- [69] WOLFF S.; „UNTERSUCHUNG REAKTIVER ZWISCHENSTUFEN DER OZONOLYSE UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE IN DER GASPHASE“, SHAKER VERLAG, AACHEN, 1998
  
- [70] CALOGIROU A., OXIDATION BIOGENER KOHLENWASSERSTOFFE (TERPENE) UNTER TROPOSHÄRISCHEN BEDINGUNGEN, DISSERTATION BEI DER TU MÜNCHEN, 1997

- [71] STRÖMVALL A.-M.; TERPENES EMITTED TO AIR FROM FORESTRY AND THE FOREST INDUSTRY; DEPARTMENT OF CHEMICAL ENVIRONMENTAL SCIENCE; 1992
- [72] VDI 3481 BLATT 1; MESSEN DER KOHLENSTOFF – KONZENTRATION MIT EINEM FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR (FID), 1975
- [73] VDI 3481 BLATT 3; MESSEN VON FLÜCHTIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN, INSBESONDERE LÖSEMITTELN MIT FLAMMENIONISATIONSDETEKTOREN (FID), ENTWURF 1980
- [74] NACH MÜNDLICHER INFORMATION DES HERSTELLERS; FA. BIOCLIMATIC GMBH, BAD NENNDORF
- [75] FA. DRÄGER AG; DRÄGER-RÖHRCHEN HANDBUCH; 11. AUFLAGE; LÜBECK 1997
- [76] CHRISTEN H. R., VÖGTLE F.; „GRUNDLAGEN DER ORGANISCHEN CHEMIE“, VERLAG SALLE + SAUERLÄNDER, 1. AUFLAGE, 1989
- [77] SCHNEIDER P.; „PHOTOINITIIERTE POLYMERISATION VON STYROL IN FESTEM PARAFFIN“, SHAKER VERLAG, AACHEN, 1996
- [78] PAUL C.; „UNTERSUCHUNGEN ZUM EINFLUSS VON SAUERSTOFF UND PENTAN AUF DIE SUSPENSIONSPOLYMERISATION VON STYROL“, VERLAG PAPIERFLIEGER CLAUSTHAL-ZELLERFELD, 1995
- [79] HASSE I.; PHOTOOXIDATIVER ABBAU VON LEICHTFLÜCHTIGEN ORGANISCHEN SUBSTANZEN (VOC) AM BEISPIEL VON STYROL; DIPLOMARBEIT AM INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT HANNOVER, 1998
- [80] HOFFMANN T., KLOCKOW D.; ATMOSPHÄREN-CHEMIE BIOGENER KOHLENWASSERSTOFFE, CHEMIE IN UNSERER ZEIT, 32. JAHRG. 1998, NR. 4
- [81] WAGNER C.; „OZONOLYSE TETRAARYL-SUBSTITUIERTER ETHENE“, DISSERTATION UNIVERSITÄT SAARBRÜCKEN, 1998

## 9 Anhang

Dem Anhang sind die Ergebnisse aus der Quantifizierung nachgewiesener Einzelstoffe in den GC/MS – Analysen der Versuche 3 – 19 als tabellarische Darstellung beigelegt.

**Tab. 30 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 3 an der RABA Bassum**

	290200	nb1	nb2	nuv1	nuv2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG
2	Trichlorfluormethan	<NG	<NG	<NG	<NG
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	49	<NG	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	361	299	<NG	<NG
12	Tetrachlorethen	36	22	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	91	43	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	195	90	<NG	<NG
16	o-Xylol	148	163	<NG	<NG
17	Styrol	79	32	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	32	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	32	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	166	126	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	592	644	2011	1404
32	Essigsäure	140	60	140	178
33	2-Heptanon	<NG	21	29	<NG
34	a-Pinen	766	631	<NG	<NG
35	Camphen	74	41	<NG	<NG
36	b-Pinen	217	101	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	95	67	283	398
38	Phenol	1413	844	<NG	<NG
39	Limonen	2227	1264	<NG	<NG
40	Acetophenon	261	137	77	97
41	Benzoesäure	406	359	92	131
42	Acetaldehyd	n.b.	n.b.	77	n.b.
43	Ethanol	967	1204	1120	1208
45	Methylacetat	n.b.	n.b.	1717	1081
46	Ethylacetat	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Summe	8464	6252	5594	4573



Tab. 31 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 4 an der RABA Bassum

	60300	nb1	nb2	nuv1	nuv2
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	<NG	<NG	<NG	103
2	Trichlorfluormethan	<NG	<NG	<NG	<NG
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	44	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	43	<NG	23	48
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	132	<NG	59	57
12	Tetrachlorethen	23	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	23	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	49	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	38	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	44	<NG	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	1655	<NG	1268	1496
32	Essigsäure	<NG	<NG	524	356
33	2-Heptanon	<NG	<NG	23	<NG
34	a-Pinen	322	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	31	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	81	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	<NG	<NG	794	401
38	Phenol	413	<NG	<NG	<NG
39	Limonen	689	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	<NG	<NG	148	82
41	Benzoesäure	<NG	<NG	191	106
42	Acetaldehyd	324	<NG	198	347
43	Ethanol	203	<NG	8484	10464
45	Methylacetat	<NG	<NG	2000	3506
46	Ethylacetat	<NG	<NG	62	39
	Summe	4340	<NG	13947	17160

Tab. 32 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 5 an der RABA Bassum

	90300	nb1	nb2	nuv1	nuv2	vak1	vak2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	33	<NG	197	<NG	139	94
2	Trichlorfluormethan	2458	2364	872	764	854	894
3	trans-1,2-Dichlorethen	59	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	2954	<NG	3855	<NG	3651	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	34	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	97	38	341	229	51	80
10	Trichlorethen	115	30	75	<NG	24	22
11	Toluol	339	290	78	97	56	67
12	Tetrachlorethen	70	<NG	55	21	<NG	26
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	28	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	70	24	44	24	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	144	154	29	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	111	91	27	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	39	23	21	<NG	<NG	28
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	29	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	89	125	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	213	189	<NG	<NG	<NG	58
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	343	322	<NG	<NG	24	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	40	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	3055	1760	5177	3202	2791	2961
32	Essigsäure	<NG	<NG	334	748	554	694
33	2-Heptanon	<NG	<NG	58	<NG	50	37
34	a-Pinen	698	282	20	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	78	41	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	183	63	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	52	68	842	633	575	716
38	Phenol	511	322	617	619	264	253
39	Limonen	881	521	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	49	<NG	768	599	331	267
41	Benzoesäure	78	38	2636	2386	1000	1456
42	Acetaldehyd	56	78	654	584	398	587
43	Ethanol	1647	4387	16000	15341	5327	3077
45	Methylacetat	996	684	14400	14362	4653	4619
46	Ethylacetat	28	<NG	160	108	185	205
	Summe	15843	12077	48104	40377	21241	16558

**Tab. 33 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 6 an der RABA Bassum**

	60400	nb1	nb2	nuv1	nuv2	vak1	vak2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	174	135	<NG	100	<NG	<NG
2	Trichlorfluormethan	3626	3090	<NG	<NG	<NG	2333
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	28
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	62	28	23	<NG	<NG	<NG
10	Trichlorethen	23	34	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	94	114	65	48	56	62
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	57	67	43	29	32	39
15	m-/p- Xylol	171	201	59	40	54	64
16	o-Xylol	130	133	57	39	54	59
17	Styrol	28	26	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	116	114	<NG	<NG	40	43
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	1103	623	724	1735	1231	1409
32	Essigsäure	806	<NG	351	865	150	718
33	2-Heptanon	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
34	a-Pinen	360	367	<NG	<NG	28	34
35	Camphen	43	51	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	108	106	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	<NG	<NG	50	200	328	413
38	Phenol	199	148	<NG	<NG	<NG	<NG
39	Limonen	312	259	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	136	<NG	<NG	35	64	30
41	Benzoesäure	481	81	550	255	300	45
42	Acetaldehyd	657	367	<NG	513	<NG	206
43	Ethanol	6368	1538	7016	5769	1484	5502
45	Methylacetat	1695	1686	1260	3979	1655	2524
46	Ethylacetat	31	<NG	<NG	48	<NG	<NG
	Summe	16936	9297	10369	13884	5696	13694

**Tab. 34 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 7 an der RABA Bassum**

	150300	nb1	nb2	nuv1	nuv2	vak1	vak2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	<NG	<NG	91	<NG	<NG	64
2	Trichlorfluormethan	3564	2956	4229	3842	1789	1890
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	63	2174	<NG	108
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	<NG	131	27	127	48
10	Trichlorethen	<NG	<NG	37	23	52	41
11	Toluol	558	625	70	53	422	484
12	Tetrachlorethen	63	<NG	42	<NG	36	40
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	254	117	27	<NG	181	187
15	m-/p- Xylol	506	453	<NG	<NG	215	199
16	o-Xylol	283	113	<NG	<NG	176	176
17	Styrol	184	129	104	<NG	20	<NG
18	iso-Propylbenzol	28	25	<NG	<NG	26	25
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	55	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	26	20	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	202	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	210	179	46	50	136	95
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	33	31
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	22	21
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	23	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	61	45	17379	14373	13547	16465
32	Essigsäure	1985	1950	2405	2948	1128	1498
33	2-Heptanon	53	24	32	28	77	38
34	a-Pinen	694	118	<NG	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	48	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	354	65	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	146	176	510	928	4031	3812
38	Phenol	497	976	99	<NG	228	91
39	Limonen	1654	1630	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	<NG	29	227	232	1899	1865
41	Benzoesäure	131	96	1408	1398	3604	3442
42	Acetaldehyd	<NG	<NG	451	105	128	346
43	Ethanol	378	281	972	408	8476	286
45	Methylacetat	91	81	5038	7913	16965	31857
46	Ethylacetat	<NG	<NG	306	358	220	310
	Summe	12045	10208	35138	35284	54169	64793

**Tab. 35 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 8 an der RABA Bassum**

	210300	nb1	nb2	nuv1	nuv2	vak1	vak2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	198	60
2	Trichlorfluormethan	<NG	<NG	20	<NG	<NG	60
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	58
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	34	56	29	132	93
10	Trichlorethen	<NG	30	21	28	<NG	<NG
11	Toluol	118	117	74	68	193	106
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	65	<NG	104	32
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	<NG	<NG	61	<NG	52	24
15	m-/p- Xylol	<NG	<NG	30	<NG	43	20
16	o-Xylol	<NG	<NG	26	<NG	64	34
17	Styrol	<NG	<NG	<NG	<NG	76	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	38	92	22
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	20	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	931	1032	2075	1179	3917	6759
32	Essigsäure	659	526	3041	2714	5797	3183
33	2-Heptanon	<NG	<NG	44	<NG	149	<NG
34	a-Pinen	718	898	<NG	<NG	20	<NG
35	Camphen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	450	398	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	319	430	485	472	3943	2871
38	Phenol	<NG	<NG	91	102	86	72
39	Limonen	555	784	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	45	34	134	156	851	513
41	Benzoesäure	575	483	941	863	1303	1363
42	Acetaldehyd	64	52	139	129	440	42
43	Ethanol	1308	1381	2026	2227	3261	3370
45	Methylacetat	254	198	4621	3363	2476	7414
46	Ethylacetat	<NG	20	37	<NG	294	374
	Summe	6185	6689	14247	11579	23953	27218

**Tab. 36 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 9 an der RABA Bassum**

	270300	nb1	nb2	nuv1	nuv2	vak1	vak2
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	<NG	<NG	<NG	47	68	<NG
2	Trichlorfluormethan	1073	1043	1023	1193	737	826
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	34	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	35	<NG	<NG	68	21	29
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	273	<NG	35	42	25	27
12	Tetrachlorethen	79	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	28	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	29	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	62	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	41	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	86	<NG	<NG	<NG	57	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	717	<NG	3271	3857	3659	5014
32	Essigsäure	292	<NG	3633	4759	1983	1899
33	2-Heptanon	<NG	<NG	<NG	29	57	65
34	a-Pinen	338	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	50	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	97	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	<NG	<NG	294	354	1699	1186
38	Phenol	297	<NG	23	48	262	86
39	Limonen	485	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	295	<NG	81	62	516	499
41	Benzoesäure	123	<NG	336	256	2420	1909
42	Acetaldehyd	148	<NG	506	339	3659	3113
43	Ethanol	568	<NG	1386	1300	1983	2212
45	Methylacetat	1538	<NG	4963	6221	9000	10623
46	Ethylacetat	<NG	<NG	37	75	43	48
		6828	1043	15976	19078	26535	27983

**Tab. 37 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 10 an der RABA Bassum**

	140400	nb1	nb2	nuv1	nuv2	vak1	vak2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	20	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2	Trichlorfluormethan	3089	2427	1843	2563	1175	3398
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	469	473	570	285	714
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	1979	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	54	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	25	31	<NG	71	38	78
10	Trichlorethen	<NG	32	<NG	27	<NG	23
11	Toluol	244	477	71	154	127	286
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	376	609	36	62	165	372
15	m-/p- Xylol	796	1082	32	53	194	438
16	o-Xylol	482	740	28	43	163	384
17	Styrol	33	184	<NG	<NG	<NG	39
18	iso-Propylbenzol	<NG	25	<NG	<NG	<NG	21
19	n-Propylbenzol	56	<NG	<NG	<NG	32	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	25	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	20	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	290	361	<NG	<NG	81	152
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	114	194	2548	4419	2251	10911
32	Essigsäure	<NG	<NG	624	1263	847	1286
33	2-Heptanon	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
34	a-Pinen	558	828	<NG	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	78	116	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	192	260	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	<NG	<NG	164	380	501	1566
38	Phenol	704	670	<NG	26	<NG	83
39	Limonen	1009	1024	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	<NG	<NG	34	96	78	367
41	Benzoesäure	<NG	<NG	457	785	456	1218
42	Acetaldehyd	<NG	<NG	48	637	127	170
43	Ethanol	521	<NG	526	507	332	922
45	Methylacetat	216	277	5601	11308	<NG	13442
46	Ethylacetat	<NG	32	53	112	39	58
	Summe	8930	10052	12825	25483	7217	36947

**Tab. 38 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 11 an der RABA Bassum**

2405		nb 1	nb 2	Vak 1	vak 2	nuv 1	nuv 2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2	Trichlorfluormethan	2780	3105	n.a.	5512	129	91
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	22	5005
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	41	41	<NG	<NG	<NG	<NG
12	Tetrachlorethen	33	33	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	24	24	<NG	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	75	75	<NG	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	75	72	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	<NG	<NG	36	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	121	123	<NG	<NG	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	715	714	n.a.	4338	2264	1758
32	Essigsäure	<NG	<NG	<NG	409	134	81
33	2-Heptanon	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
34	a-Pinen	179	179	<NG	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	26	26	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	29	29	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	<NG	<NG	583	677	344	719
38	Phenol	<NG	<NG	n.a.	146	26	336
39	Limonen	78	78	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	<NG	<NG	234	179	82	343
41	Benzoesäure	<NG	<NG	316	267	101	407
42	Acetaldehyd	<NG	<NG	n.a.	43	55	144
43	Ethanol	<NG	<NG	n.a.	<NG	375	<NG
44	Methylacetat	<NG	<NG	n.a.	9579	4392	3542
45	Ethylacetat	<NG	<NG	n.a.	97	<NG	23
46	2-Butanon	<NG	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG
	Summe	4175	4497	1168	21247	7925	12448



**Tab. 39 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 12 an der RABA Bassum**

3105		nb 1	nb 2	vak 1	vak 2	nuv 1	nuv 2
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	<NG	n.a.	87	27	55	17
2	Trichlorfluormethan	1935	n.a.	1367	2407	945	1691
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	324	n.a.	243	267	215	265
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	27	n.a.	52	33	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	69	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
12	Tetrachlorethen	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	25	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	38	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	39	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	134	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	125	n.a.	<NG	<NG	82	104
23	sec.-Butylbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	53	n.a.	23	35	28	29
26	n-Butylbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	36	n.a.	<NG	22	20	21
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
31	Aceton	1064	n.a.	4294	5440	3081	4135
32	Essigsäure	86	n.a.	1476	755	800	723
33	2-Heptanon	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
34	a-Pinen	324	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
35	Camphen	39	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
36	b-Pinen	52	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
37	Benzaldehyd	37	n.a.	918	1243	709	948
38	Phenol	60	n.a.	521	434	199	247
39	Limonen	78	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Acetophenon	111	n.a.	495	328	152	247
41	Benzoessäure	139	n.a.	663	419	205	333
42	Acetaldehyd	136	n.a.	604	303	289	179
43	Ethanol	1390	n.a.	849	1773	586	930
44	Methylacetat	1708	n.a.	9626	10515	5497	6960
45	Ethylacetat	<NG	n.a.	44	75	47	42
46	2-Butanon	<NG	n.a.	<NG	<NG	<NG	<NG
	Summe	8028	0	21176	24049	12856	16854

**Tab. 40 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 13 an der RABA Bassum**

606		vw	vw	vak	vak	nuv	nuv
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	0	0	110	118	9	10
2	Trichlorfluormethan	0	0	849	698	2286	2060
3	trans-1,2-Dichlorethen	0	0	0	0	0	0
4	Dichlormethan	0	0	36	26	125	94
5	cis-1,2-Dichlorethen	0	0	0	0	0	3
6	1,1-Dichlorethen	0	0	0	0	0	0
7	Chloroform	0	0	0	0	0	0
8	Tetrachlorkohlenstoff	3	0	0	0	0	0
9	Benzol	0	0	27	24	13	9
10	Trichlorethen	0	0	0	0	0	0
11	Toluol	54	0	31	34	17	21
12	Tetrachlorethen	8	0	1	4	3	5
13	Chlorbenzol	0	0	0	1	0	4
14	Ethylbenzol	17	0	3	7	7	9
15	m-/p- Xylol	64	0	1	3	14	14
16	o-Xylol	28	0	1	4	14	10
17	Styrol	46	0	3	1	3	1
18	iso-Propylbenzol	0	0	0	1	1	0
19	n-Propylbenzol	7	0	0	3	1	0
20	1,3,5-Trimethylbenzol	28	0	0	0	0	0
21	tert.-Butylbenzol	0	0	0	0	0	0
22	1,2,4-Trimethylbenzol	40	0	0	0	0	0
23	sec.-Butylbenzol	0	0	0	0	0	0
24	p-Isopropyltoluol	0	0	0	0	0	0
25	1,3-Dichlorbenzol	3	0	0	6	0	0
26	n-Butylbenzol	24	0	0	1	0	0
27	1,4-Dichlorbenzol	2	0	0	4	0	0
28	1,2-Dichlorbenzol	0	0	0	0	0	0
29	1,2,4-Trichlorbenzol	0	0	0	0	0	0
30	Naphthalin	31	0	0	0	0	0
31	1,2,3-Trichlorbenzol	0	0	0	0	0	0
32	Aceton	406	0	3462	7539	17146	18157
33	Essigsäure	368	0	900	626	536	853
34	2-Heptanon	187	0	17	41	0	0
35	a-Pinen	165	0	0	2	4	0
36	Camphen	157	0	0	0	0	4
37	b-Pinen	25	0	0	0	0	0
38	Benzaldehyd	0	0	450	735	480	654
39	Phenol	269	0	236	0	0	0
40	Limonen	384	0	3	4	0	0
41	Acetophenon	30	0	217	414	85	134
42	Benzoessäure	0	0	2108	2147	696	2267
43	Acetaldehyd	0	0	282	262	266	145
44	Ethanol	1577	0	5447	6042	2943	3637
45	Methylacetat	0	0	0	0	0	0
46	Ethylacetat	0	0	74	82	167	237
47	2-Butanon	0	0	2	0	10	0
	Summe	3923	0	14261	18828	24825	28327

**Tab. 41 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 14 an der RABA Bassum**

906		vw	vw	vak	vak	nuv	nuv
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	<NG	40	<NG	20	25	<NG
2	Trichlorfluormethan	<NG	206	874	742	1346	1036
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	26	88	377	296
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	<NG	<NG	<NG	23	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	49	46	29	23	46	50
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	39	36	<NG	20	<NG	20
15	m-/p- Xylol	90	82	<NG	<NG	<NG	26
16	o-Xylol	65	68	<NG	21	<NG	28
17	Styrol	46	45	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	171	131	22	59	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	80	74	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	20	21	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	32	31	<NG	<NG	<NG	<NG
31	1,2,3-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
32	Aceton	3737	2115	15493	15573	10726	10773
33	Essigsäure	<NG	80	<NG	249	275	478
34	2-Heptanon	213	37	73	61	<NG	<NG
35	a-Pinen	159	125	<NG	<NG	<NG	<NG
36	Camphen	23	25	<NG	<NG	<NG	<NG
37	b-Pinen	50	65	<NG	<NG	<NG	<NG
38	Benzaldehyd	<NG	<NG	281	525	79	233
39	Phenol	60	64	<NG	<NG	<NG	<NG
40	Limonen	785	811	<NG	<NG	<NG	<NG
41	Acetophenon	58	61	164	138	119	122
42	Benzoessäure	<NG	24	119	294	948	845
43	Acetaldehyd	<NG	<NG	271	222	254	181
44	Ethanol	<NG	<NG	12318	14823	8375	8738
45	Methylacetat	1520	3279	35455	23762	6556	4346
46	Ethylacetat	23	<NG	358	145	493	497
47	2-Butanon	20	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
	Summe	7241	7221	64582	55916	27871	26337

**Tab. 42 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 15 an der RABA Bassum**

1906		VW	VW	nUV	nUV
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	30	32	77	14
2	Trichlorfluormethan	1894	1031	1294	1133
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	137	122	155	129
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	23	38	35	39
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	82	116	51	53
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	<NG	25	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	26	33	<NG	<NG
16	o-Xylol	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	21	25	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	40	59	27	21
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	21	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG
31	1,2,3-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
32	Aceton	783	763	8459	9675
33	Essigsäure	<NG	<NG	1056	322
34	2-Heptanon	<NG	<NG	<NG	<NG
35	a-Pinen	271	319	17	<NG
36	Camphen	<NG	<NG	<NG	<NG
37	b-Pinen	35	37	<NG	<NG
38	Benzaldehyd	<NG	<NG	464	178
39	Phenol	288	352	500	355
40	Limonen	362	414	<NG	<NG
41	Acetophenon	58	228	256	36
42	Benzoesäure	90	55	349	309
43	Acetaldehyd	147	92	161	195
44	Ethanol	554	797	7902	11106
45	Methylacetat	573	275	15930	14989
46	Ethylacetat	362	327	236	265
47	2-Butanon	59	46	32	35
	Summe	5836	5208	37001	38854

**Tab. 43 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 16 an der RABA Bassum**

1406		vw	vw	nuv	nuv
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	<NG	24	23	<NG
2	Trichlorfluormethan	72	483	1125	549
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	2066	4058	4578	3994
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	30	27	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	141	57	65	75
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	21	24	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	35	37	<NG	<NG
16	o-Xylol	22	24	<NG	<NG
17	Styrol	85	83	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	29	46	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG
31	1,2,3-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG
32	Aceton	681	861	7038	6866
33	Essigsäure	146	81	819	659
34	2-Heptanon	90	89	<NG	<NG
35	a-Pinen	146	94	<NG	<NG
36	Camphen	<NG	5	<NG	<NG
37	b-Pinen	35	26	<NG	<NG
38	Benzaldehyd	<NG	14	238	473
39	Phenol	191	154	333	272
40	Limonen	252	215	<NG	<NG
41	Acetophenon	<NG	10	63	135
42	Benzoesäure	33	51	83	199
43	Acetaldehyd	72	121	178	520
44	Ethanol	394	164	3926	3416
45	Methylacetat	895	752	16093	17555
46	Ethylacetat	38	44	128	110
47	2-Butanon	<NG	<NG	<NG	<NG
	Summe	5473	7521	34667	34823

**Tab. 44 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 17 an der RABA Bassum**

2806		vw	vw	vak	vak	nuv	nuv
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	59	35	<NG	<NG	<NG	<NG
2	Trichlorfluormethan	918	1766	540	2044	773	420
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	1788	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	<NG	<NG	22	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	198	117	20	62	47	38
12	Tetrachlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	34	41	<NG	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	53	76	<NG	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	35	51	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	44	61	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	<NG	33	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	52	111	<NG	<NG	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	1,2,3-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
32	Aceton	1235	782	11106	15895	5086	8338
33	Essigsäure	416	371	556	2621	453	602
34	2-Heptanon	257	252	35	92	69	46
35	a-Pinen	256	502	<NG	<NG	<NG	<NG
36	Camphen	<NG	23	<NG	<NG	<NG	<NG
37	b-Pinen	60	114	<NG	<NG	<NG	<NG
38	Benzaldehyd	<NG	<NG	281	460	320	376
39	Phenol	253	556	176	349	122	32
40	Limonen	392	782	<NG	<NG	<NG	<NG
41	Acetophenon	20	40	122	186	47	69
42	Benzoesäure	<NG	<NG	1060	1126	118	472
43	Acetaldehyd	<NG	195	729	713	372	581
44	Ethanol	1622	1349	7513	11325	1125	1103
45	Methylacetat	38383	25355	24186	n.a.	n.a.	15426
46	Ethylacetat	726	487	458	681	302	392
47	2-Butanon	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
	<b>Summe</b>	<b>45014</b>	<b>33098</b>	<b>46781</b>	<b>37366</b>	<b>8833</b>	<b>27895</b>

Tab. 45 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 18 an der RABA Bassum

607		vw	vw	vak	vak	nuv	nuv
ID #	COMPOUND NAME	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³	µg/m³
1	Chlormethan	56	35	<NG	<NG	<NG	<NG
2	Trichlorfluormethan	123	895	254	1422	654	784
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	111	141	<NG	21	<NG	<NG
12	Tetrachlorethen	21	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	80	42	<NG	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	213	173	<NG	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	249	251	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	165	68	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	41	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	245	336	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	156	142	<NG	<NG	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	1,2,3-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
32	Aceton	1199	1254	884	975	1009	754
33	Essigsäure	412	366	498	567	333	364
34	2-Heptanon	345	321	22	<NG	<NG	<NG
35	a-Pinen	355	498	<NG	<NG	<NG	<NG
36	Camphen	<NG	21	<NG	<NG	<NG	<NG
37	b-Pinen	160	198	<NG	<NG	<NG	<NG
38	Benzaldehyd	<NG	<NG	364	487	421	312
39	Phenol	53	56	111	154	99	212
40	Limonen	812	798	<NG	<NG	<NG	<NG
41	Acetophenon	20	<NB	95	145	164	137
42	Benzoessäure	<NG	<NG	554	621	463	741
43	Acetaldehyd	8966	5478	654	542	234	357
44	Ethanol	1542	1372	1147	954	911	1001
45	Methylacetat	38	<NB	185	n.a.	n.a.	214
46	Ethylacetat	26	20	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
47	2-Butanon	214	185	<NG	<NG	<NG	<NG
	Summe	15602	12650	4768	5888	4288	4876

**Tab. 46 Ergebnisse der GC/MS – Analysen des Versuchs 19 an der RABA Bassum**

2906		vw	vw	vak	vak	nuv	nuv
ID #	COMPOUND NAME	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	Chlormethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	46
2	Trichlorfluormethan	<NG	<NG	630	526	1241	1385
3	trans-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
4	Dichlormethan	<NG	623	<NG	668	<NG	<NG
5	cis-1,2-Dichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
6	1,1-Dichlorethan	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
7	Chloroform	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
8	Tetrachlorkohlenstoff	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
9	Benzol	<NG	<NG	<NG	45	<NG	<NG
10	Trichlorethen	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
11	Toluol	69	56	21	27	<NG	<NG
12	Tetrachlorethen	22	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
13	Chlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
14	Ethylbenzol	45	48	<NG	<NG	<NG	<NG
15	m-/p- Xylol	72	85	<NG	<NG	<NG	<NG
16	o-Xylol	48	39	<NG	<NG	<NG	<NG
17	Styrol	97	88	<NG	<NG	<NG	<NG
18	iso-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
19	n-Propylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
20	1,3,5-Trimethylbenzol	28	32	<NG	<NG	<NG	<NG
21	tert.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
22	1,2,4-Trimethylbenzol	125	136	<NG	<NG	<NG	<NG
23	sec.-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
24	p-Isopropyltoluol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
25	1,3-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
26	n-Butylbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
27	1,4-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
28	1,2-Dichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
29	1,2,4-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
30	Naphthalin	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
31	1,2,3-Trichlorbenzol	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
32	Aceton	51	43	7489	6146	19632	11672
33	Essigsäure	284	314	534	600	1358	957
34	2-Heptanon	381	229	22	46	22	43
35	a-Pinen	497	542	<NG	<NG	<NG	<NG
36	Camphen	25	36	<NG	<NG	<NG	<NG
37	b-Pinen	313	415	<NG	<NG	<NG	<NG
38	Benzaldehyd	51	21	359	350	304	451
39	Phenol	58	22	369	446	265	236
40	Limonen	502	659	<NG	<NG	<NG	<NG
41	Acetophenon	104	<NG	160	719	76	93
42	Benzoessäure	213	<NG	1005	419	0	85
43	Acetaldehyd	<NG	<NG	382	263	236	361
44	Ethanol	336	295	1624	1551	956	1033
45	Methylacetat	24	31	7420	5588	8718	9419
46	Ethylacetat	<NG	<NG	495	566	168	195
47	2-Butanon	27	23	<NG	<NG	<NG	<NG
	Summe	3373	3114	19880	16719	31735	24544